

Über die Diffusion
im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

von
Wolfgang Hering

Erlangen 1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0055

Über die Diffusion im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt

von

Wolfgang Hering

Erlangen 1970



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 20.4.1970

Tag der Promotion: 28.5.1970

Dekan: Prof. Dr. W. Schüßler

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Ilchner
Prof. Dr. H.J. Oel

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimentelle Methoden	2
2.1. Versuchsproben	2
2.1.1. Undotierte und dotierte Einkristalle	2
2.1.1.1. Undotierte Einkristalle	2
2.1.1.2. Dotierte Einkristalle	3
2.1.2. Polykristalline, gesinterte Oxide und Oxidmischungen	4
2.2. Durchführung der Diffusionsglühungen	5
2.3. Probenpräparation für die Mikrosonde	6
2.4. Mikrosondenmessungen	6
III. Auswertung der Messungen	8
3.1. Korrekturverfahren	8
3.2. Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Diffusionsprofilen	14
3.3. Thermodynamische Überlegungen zur Diffusion im Dreistoffsystem	19
3.3.1. Fe^{2+} -Konz. vernachlässigbar gegen Gesamt-Fe-Konz.	20
3.3.2. Fe^{2+} -Konz. nicht vernachlässigbar gegen Gesamt-Fe-Konz.	24
IV. Ergebnisse und Diskussion	26
4.1. Zweistoffsysteme $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$	26
4.1.1. Diffusion von Fe-Ionen im MgO	26
4.1.2. Diffusion von Cr-Ionen im MgO	30
4.1.3. Maximale Löslichkeiten im MgO	36
4.2. Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	38
4.2.1. Eindiffusion in den dotierten Kristall	38
4.2.1.1. Eindiffusion von Cr-Ionen in den (Mg,Fe)O-Mischkristall	38
4.2.1.2. Eindiffusion von Fe-Ionen in den (Mg,Cr)O-Mischkristall	46
4.2.2. Gleichzeitige Eindiffusion von Fe- und Cr-Ionen in den reinen MgO-Einkristall	51

	Seite
4.3. Gegendiffusion von Fe- und Cr-Ionen im MgO	58
4.4. Wachstum der Spinellphase	60
V. Zusammenfassung	63
Anhang : Mößbauerexperimente	65
Literaturverzeichnis	72

I. EINLEITUNG

Bei der Ausscheidungskinetik ist die Diffusion meist der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Bei genauer Kenntnis des Diffusionsverhaltens ist eine weitgehende Voraussage über den zeitlichen Ablauf der Ausscheidungskinetik möglich.

Magnesiumoxid ist ein typischer und weitverbreiteter Grundstoff bei der Herstellung von feuerfestem Material¹⁾. Die mechanischen Eigenschaften dieses Materials können durch Ausscheidungshärtung stark verbessert werden. Ausscheidungsfähige Systeme hierfür sind in erster Linie die Zweistoffsysteme $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$, die in ihrem Diffusionsverhalten schon weitgehend untersucht wurden²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾. In Anbetracht der Rohstoffzusammensetzung ist man veranlaßt, sich neben den Zweistoffsystemen auch mit Mehrstoffsystemen zu beschäftigen. Die Untersuchung der Diffusion im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ist eine Weiterführung der bisherigen grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet.

Spinellausscheidungen erhöhen die Härte und die Abriebfestigkeit von MgO -Material, das mit Fe_2O_3 und Cr_2O_3 übersättigt ist. Bei Kenntnis der Diffusionseigenschaften ist es möglich, einen Zusammenhang herzustellen zwischen der thermischen Behandlung bei der Fertigung von Feuerfestmaterial und den dadurch erzielten mechanischen Eigenschaften.

Bei der Diffusion von höhervalenten Ionen im Grundgitter spielt die Bildung von zusätzlichen Leerstellen eine entscheidende Rolle, da die Diffusion meist über einen Leerstellenmechanismus abläuft. Wegen der elektrischen Ladungsneutralität wird bei der Ersetzung von 3 Mg-Ionen durch 2 dreiwertige Ionen immer eine Kationenleerstelle geschaffen. Die Arbeiten von Rigby, Cutler³⁾ (Interdiffusion im System $\text{Fe}_x\text{O-MgO}$) und Greskovich, Stubican⁵⁾ (Interdiffusion

im System Cr_2O_3 - MgO) haben gezeigt, daß der Interdiffusionskoeffizient in erster Näherung proportional zur Leerstellenkonzentration ist. Genauere Betrachtungen zeigen, daß zusätzlich die Aktivierungsentropie mit der Leerstellenkonzentration zunimmt.

Die Arbeit von Yamaguchi, Tokuda⁶⁾ zeigt in gleicher Weise, daß die Ni-Diffusion in Co^{2+} -dotiertem Magnesiumoxid nicht, in Fe^{3+} - und Cr^{3+} -dotiertem MgO hingegen stark beschleunigt wird.

Die vorliegende Arbeit soll nun zeigen, in welchem Maße die Diffusion der einen Ionensorte durch die Anwesenheit der anderen Ionensorte beeinflusst wird. Außerdem soll die Arbeit noch Informationen liefern über die Verknüpfung der chemischen Potentiale der Kationen, über Löslichkeitsverhältnisse im Dreistoffsystem MgO - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 und über die Wachstumsgeschwindigkeit der sich bildenden Spinellphasen.

II. EXPERIMENTELLE METHODEN

2.1. Versuchsproben

2.1.1. Undotierte und dotierte Einkristalle

2.1.1.1. Undotierte Einkristalle

Die undotierten MgO -Einkristalle wurden von der Firma Spicer (England) bezogen. Die würfelförmigen Kristalle hatten die Kantenlänge 6 mm. Aus ihnen wurden 0,7 bis 1,5 mm dicke Plättchen abgespalten, die danach bis zum feinsten Schleifpapier geschmirlgelt wurden, um gröbere Spaltstufen zu glätten. Eine optische Spektralanalyse ergab folgende Zusammensetzung⁺:

+ Diese Analyse wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Schütz (Mineralogisches Institut der Universität Erlangen) durchgeführt, wofür hier vielmals gedankt sei.

Si 0,038 Gew.% Al 0,032 Gew.% Fe 0,08 Gew.%
Ca 0,59 Gew.% Ti 0,0034 Gew.% Cr 0,0019 Gew.%
Ni, Mn in geringen Spuren.

Der relative Fehler beträgt $\pm 10\%$.

Die relativ hohe Ca-Verunreinigung wird nach der Arbeit von Yamaguchi und Tokuda⁶⁾ einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf das Diffusionsverhalten der beiden dreiwertigen Ionen Fe^{3+} und Cr^{3+} haben, denn zweiwertige Fremdionen verursachen im MgO-Gitter keine zusätzlichen Leerstellen.

2.1.1.2. Dotierte Einkristalle

Der Ausdruck Dotierung soll hier nicht auf geringe Konzentrationen hindeuten wie in der Halbleiterphysik. Die hier verwendeten dotierten Einkristalle hatten Fe-Konzentrationen zwischen 1 und 12 Kationen-Prozent und Cr-Konzentrationen um 2 Kationen-Prozent. Hochdotierte MgO-Einkristalle von der ursprünglich geforderten Qualität konnten trotz Umfrage bei zahlreichen Firmen im In- und Ausland käuflich nicht beschafft werden.

a) (Mg,Fe)O-Mischkristalle

Die (Mg,Fe)O-Mischkristalle mußten durch das folgende Verfahren selbst hergestellt werden. Etwa 0,7 mm dicke, reine MgO-Einkristalle wurden in analysenreines Fe_2O_3 -Pulver gelegt, etwa 5 Tage lang auf 1370°C gehalten und wegen der Thermoschockempfindlichkeit langsam abgekühlt. Danach wurden die Kristalle gründlich von den Resten des Fe_2O_3 -Pulvers gesäubert. Nach Glühungen bei Temperaturen von etwa 1400°C und höher konnten die anhaftenden Magnetitreste nicht mehr gut abgelöst werden, ohne den Kristall zu zerbrechen. Um eine konstante Dotierungskonzentration zu erreichen, wurden die gesäuberten Kristalle bei 1500°C zwei Tage homogenisiert. Durch unterschiedliche Glühzeiten, und vor allem, indem das Fe_2O_3 -Pulver locker geschüttet oder fester angedrückt wurde, konnten Dotierungskonzentrationen zwischen 1 und 12 Kat.% erreicht werden.

b) (Mg,Cr)O-Mischkristalle

Die Cr-Dotierung konnte nicht auf die gleiche Weise wie die Fe-Dotierung hergestellt werden. Die in Cr_2O_3 -Pulver gelegten MgO-Kristalle zerfallen nach den Glühungen in viele kleine quaderförmige Kristallite, sowohl bei langsamer als auch bei schneller Abkühlung. Mehrere Experimente bestätigen diesen Befund. Als wahrscheinliche Gründe können angeführt werden: Die sich bei der Abkühlung bildende MgCr_2O_4 -Ausscheidungsphase unterscheidet sich im linearen Ausdehnungskoeffizienten und in der Gitterkonstanten gegenüber dem MgO-Mischkristall mehr, als es beim Eisenspinell der Fall ist. Zahlenwerte hierzu verdeutlichen dies:

lineare Ausdehnungskoeffizienten bei etwa $1000^\circ\text{C}^{(7)}$:

MgO	$5,1 \cdot 10^{-6} \text{ } (^{\circ}\text{K})^{-1}$	MgFe_2O_4	$4,1 \cdot 10^{-6} \text{ } (^{\circ}\text{K})^{-1}$
		MgCr_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-6} \text{ } (^{\circ}\text{K})^{-1}$

Gitterkonstanten bei etwa $1300^\circ\text{C}^{(8)}$:

MgO	$4,213 \text{ \AA}$	MgFe_2O_4	$8,390 \text{ \AA} = 2 \times 4,195 \text{ \AA}$
		MgCr_2O_4	$8,334 \text{ \AA} = 2 \times 4,167 \text{ \AA}$

Deshalb mußte auf die von der Firma Spicer gelieferte Schmelze zurückgegriffen werden, in der sich etwa 2 Kat.-% Cr-Ionen befinden. Von den bestellten 10 Gew.-% Cr_2O_3 verdampften sicherlich etwa 3/4 des Cr_2O_3 aus der Schmelze heraus. Die Homogenität der Cr-Dotierung ist nur in dem Bereich unmittelbar unter der aufgeschmolzenen Oberfläche gewährleistet.

Die Schmelzen mit etwa 20 bzw. 40 Gew.-% Fe_2O_3 (Werte der Bestellung) zeigen sehr kleine einkristalline Bereiche und außerdem Poren. Sie konnten deshalb nicht verwendet werden.

2.1.2. Polykristalline, gesinterte Oxide und Oxidmischungen

Polykristallines Material diente nur als Quelle und Reservoir für Fe- und Cr-Ionen, die in das einkristalline Material diffundieren, wo dann auch die Diffusionsprofile gemessen

wurden. Das Ausgangsmaterial war analysenreines Fe_2O_3 - bzw. Cr_2O_3 -Pulver der Firma Merck (Darmstadt). Bei der Herstellung von Oxidmischungen wurden die beiden Oxidpulver mit einer Achatmühle sorgfältig gemischt. Mit einem Druck von etwa $1,0 \text{ kp/mm}^2$ wurde das Pulver zu einer ungefähr 7 mm dicken Tablette (Durchmesser 24 mm) gepreßt. Der anschließende Sinterprozeß an Luft fand bei 1500°C statt mit einer Dauer von etwa 20 Stunden. Die sich ergebende Porosität des Materials lag, je nach Zusammensetzung, etwa zwischen 25 und 35 %. Diese gesinterten Tabletten wurden mit einer Diamantsäge in etwa 2 mm dicke Streifen geschnitten und daraus konnte man quaderförmige Proben mit den gewünschten Abmessungen erhalten. Die Oberfläche des Materials wurde mit feinem Schleifpapier geschmirgelt, um eine ebene Fläche zu garantieren, was für guten Kontakt mit dem Einkristall notwendig ist.

2.2. Durchführung der Diffusionsglühungen

Das Diffusionspaar wird in allen Fällen von einem polykristallinen Probenstück und einem MgO -Einkristall (dotiert oder undotiert) gebildet. Die Diffusionsglühungen wurden im Temperaturbereich zwischen 1300°C und 1700°C an Luft durchgeführt. Unterhalb von 1300°C ist besonders bei den Cr-Ionen die Diffusionsgeschwindigkeit zu langsam, um in vertretbaren Zeiten Diffusionsexperimente durchzuführen; oberhalb von 1700°C ist die Erzeugung und Konstanthaltung der Temperatur mit erhöhten Schwierigkeiten verbunden.

Die Diffusionspaare wurden in ein Alsint-Schiffchen gelegt und in die Mitte des waagrecht betriebenen Ofens geschoben. Für Temperaturen unterhalb von 1500°C wird ein Silbetrohr-Ofen verwendet, für die Temperaturen zwischen 1500°C und 1700°C ein mit Platin-Rhodium-Band gewickelter Ofen⁺. In bei-

⁺ Dieser Ofen wurde freundlicherweise vom Erlanger Siemens-Forschungszentrum zur Verfügung gestellt, wofür ich Herrn Dr. Grünling vielmals danken möchte.

den Fällen ist die Temperatur auf $\pm 5^{\circ}\text{C}$ geregelt. Durch Messung des Ofenprofils kann man sich von der ausreichenden räumlichen Konstanz der Temperatur in der kurzen Mittelzone überzeugen. Die Temperatur wird mit einem Platin-Rhodium-Thermoelement etwa 5 mm über der Diffusionsprobe gemessen.

2.3. Probenpräparation für die Mikrosonde

Nach den Glühungen wurden die Diffusionsproben in einer Ebene parallel zur Diffusionsrichtung mit der Diamantsäge zerteilt und in Technovit eingebettet. Besteht die Gefahr, daß die Proben beim Zersägen stark beschädigt werden, so kann man die Diffusionsproben zunächst unzerteilt einbetten und soviel Dicke abschleifen, bis man an der Ebene ist, die zur Messung des Diffusionsprofils geeignet erscheint. Die eingebetteten Proben werden danach auf einem Diamantpoliergerät in vier Stufen bis zur $0,25\text{ }\mu\text{-Scheibe}$ poliert. Abb. 1 zeigt die photographische Aufnahme einer präparierten Probe. Um eine Oberflächenleitfähigkeit der keramischen Proben zu erhalten, wird bei etwa 10^{-4} Torr mit Kohle aufgedampft. Von der Silberaufdampfung wurde wegen der hohen Röntgenabsorption abgesehen.

2.4. Mikrosondenmessungen

Alle Diffusionsprofile wurden mit der JEOL-Mikrosonde JXA-3A (Baujahr 1966) gemessen. Die Beschleunigungsspannung betrug 25 KV, der Probenstrom lag immer um den Wert $0,15\text{ }\mu\text{A}$. Die Proben wurden bei der Messung der Diffusionsprofile mit einer Geschwindigkeit von $20\text{ }\mu\text{/min.}$ unter dem Elektronenstrahl hindurch gefahren und die Zählrate der auf die zwei Elemente eingestellten Röntgenstrahlung mit dem Schreiber mitgeschrieben.

Die metallischen Fe- und Cr-Standards, die immer den 100%-Wert der Röntgenintensität liefern, wurden vor und nach jeder Messung mitregistriert. Dadurch sollte nachgewiesen

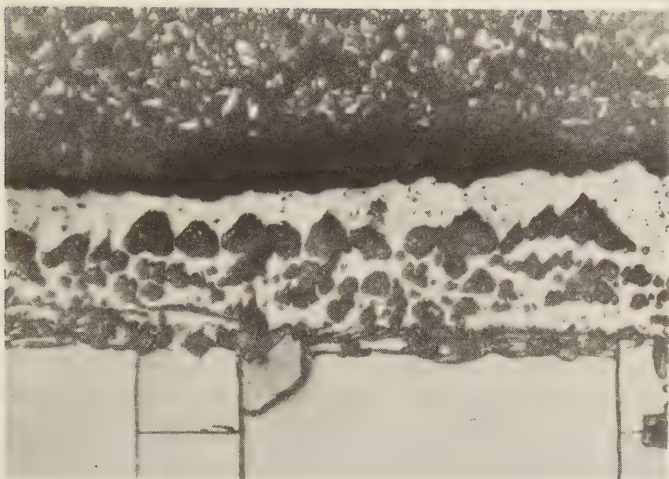


Abb. 1 Photographische Aufnahme (100 x) einer präparierten Probe.

Oben das polykristalline oxidische Material, unten der MgO-Einkristall, in der Mitte bildet sich durch eine diffusionsgesteuerte Festkörperreaktion eine Spinellschicht.

werden, daß sich während der Messung die Spektrometereinstellung oder andere Parameter nicht geändert hatten. Die Mg-Konzentrationen wurden nicht gemessen, da die Röntgenintensitäten gerade bei kleinen Mg-Konzentrationen relativ gering sind und da außerdem die Korrekturfaktoren zwischen 2 und 5 liegen, was zu einer noch ungenaueren Mg-Bestimmung führt. Es wurde immer streng darauf geachtet, daß bei der Standard- und Proben-Messung die gleiche konstante Anregung (=Anodenstrom) vorlag. Der Probenstrom wurde zusammen mit den Diffusionsprofilen auf dem Schreiber registriert. Die Konstanz des Probenstroms sollte nachweisen, daß Probenoberfläche und Aufdampfung von gleichbleibender und ausreichender Qualität waren.

Die Mikrosondenmessungen erfolgten an Stellen, wo auch in der Umgebung der Kontakt zwischen polykristallinem Material und Einkristall gut war. Durch Messungen an verschiedenen Stellen wird jeweils bei jeder Probe die Reproduzierbarkeit überprüft. Es wurde gefunden, daß an guten Kontaktstellen die Profile der betreffenden Probe immer identisch sind.

III. AUSWERTUNG DER MESSUNGEN

3.1. Korrekturverfahren

Bekanntlich ist bei Mikrosondenmessungen die Intensität der ausgelösten Röntgenstrahlung nicht streng proportional der Konzentration (in Gew.%) des betreffenden Elements in der Probe. Um den genauen Zusammenhang herzustellen zwischen Konzentration und Intensität, gibt es zwei verschiedene Verfahren: die Methode mit Eichstandards und die Korrekturrechnungen. Die Herstellung von guten Eichstandards war nicht möglich, da vollkommen homogene und nahezu dichte polykristalline MgO-Mischkristalle nur zu erhalten sind, wenn das Mischen der Pulver und das Heißpressen mit viel Aufwand betrieben wird. Deshalb mußten die Korrekturrechnungen durchgeführt werden.

Fünf verschiedene Einflüsse, die zur Nichtlinearität zwischen Konzentration und Intensität führen, müssen hierbei durch Korrekturverfahren berücksichtigt werden:

- a) Abbremskorrektur,
- b) Rückstreu­korrektur,
- c) Sekundrfluoreszenz­korrektur,
- d) Totzeitkorrektur,
- e) Absorptionskorrektur.

Diese Korrekturen sind hier so geordnet, daß die durchschnittliche Abweichung des Korrekturfaktors F vom Wert 1 von oben nach unten abnimmt. F bedeutet immer den Faktor, mit dem die unkorrigierte Konzentrationsangabe (= Intens. (Probe)/Intens. (Standard)) multipliziert werden muß, um zur korrigierten zu kommen.

Die einfachste dieser fünf Korrekturen ist die Totzeitkorrektur, bei der man nur die Totzeit zu kennen braucht, die durch den Zählvorgang der Impulse im Proportionalzähler und in der nachfolgenden Elektronik verursacht wird. Dazu nimmt man bei variablem Probenstrom - dieser ist proportional zur tatsächlichen Zählrate - die beobachtete Zählrate auf. Aus der Abweichung von der Geraden bestimmt man die Totzeit. Für das linke Spektrometer, mit dem immer die Fe-Strahlung gemessen wurde, ergab sich $5,4 \cdot 10^{-6}$ s, für das rechte (Cr-Strahlung) $2,8 \cdot 10^{-6}$ s.

Der Faktor, der die Totzeitkorrektur angibt, ist:

$$F_{TZ} = (1 - n_0 t) / (1 - nt) \quad 9)$$

(n_0 : Zählrate beim 100%-Standard, t : Totzeit, n : Zählrate im Diffusionsprofil). Bei kleinen Konzentrationen ist $n \ll n_0$, so daß $F_{TZ} = 1 - (n_0 - n)t$ in guter Näherung genommen werden kann.

Die anderen vier Korrekturen wurden zunächst auf einem elektronischen Tischrechner durchgeführt. Um die eigenen Ergebnisse zu bestätigen und um die Genauigkeit zu erhöhen, wurden noch zusätzlich mit Hilfe eines Computer-Programms⁺ verschiedene Korrekturverfahren durchgerechnet, die hier kurz erläutert seien.

Die Abbrems- und Rückstreuungskorrektur (zusammengefaßt unter dem Namen Atomnummerkorrektur) wurden mit den Werten von Duncumb-Reed¹⁰⁾ berechnet.

$$\text{Abbremskorrektur: } F_{AS} = S_{\text{Probe}} / S_{\text{Stand.}} = \sum_i c_i S_{ji} / S_j$$

(Korrekturfaktor für Element j) mit folgenden S_{ji} -Werten (für 25 KV Beschleunigungsspannung) :

+ Diese Rechnungen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys. K. Wohlleben (Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn) an einem Großrechner der Universität Aachen durchgeführt, wofür ich hier vielmals danke.

j ↓	→ i			
	Fe	Cr	Mg	O
Fe _{Kα}	1,8772	1,9060	2,4406	2,4932
Cr _{Kα}	1,8606	1,8896	2,4230	2,4788

S_{ji}-Werte

Rückstreu Korrektur: $F_{RS} = R_{Stand.} / R_{Probe} = R_{Stand.} / \sum c_i R_i$

mit folgenden R-Werten (25 KV)

$R_{Fe} = 0,865$, $R_{Cr} = 0,870$, $R_{Mg} = 0,924$, $R_O = 0,949$.

Andererseits wurde die Ordnungszahlkorrektur mit dem Verfahren von Belk durchgeführt¹¹⁾:

$$F_{OZ} = (1 + (Z_j - \bar{Z})/100) \quad \bar{Z} = \sum c_i Z_i$$

(Korrekturfaktor für Element j).

Dieses einfache Verfahren (z.B. keine Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung) hat sich zusammen mit der Absorptionskorrektur von Belk bei Chromiterzen besonders gut bewährt¹²⁾.

Die Sekundärfluoreszenzkorrektur wurde mit der Methode von Castaing durchgeführt¹³⁾. Sie ist nur beim Cr notwendig, wo bei Absorption der Fe-K_α-Strahlung eine zusätzliche Cr-K_α-Strahlung ausgelöst wird.

$$F_{SF} = (1 + \frac{\omega_K^{Fe}}{2} c_{Fe} (\frac{r-1}{r})_{Cr} \frac{A_{Cr}}{A_{Fe}} (\frac{U_{Fe}-1}{U_{Cr}-1})^{1,67} \frac{c_{Cr}}{\frac{\mu_{Fe}^{Probe}}{\mu_{Fe}}}$$

$$(\frac{\ln(1+u)}{u} + \frac{\ln(1+v)}{v}))^{-1}$$

ω_K^{Fe} Fluoreszenzausbeute von Fe

c_{Fe} Fe-Konzentration in Gew. %

r Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten beiderseits der K-Kante von Cr

A_{Cr} , A_{Fe} Atomgewichte von Cr und Fe

$U = V_o / V_c$ V_o Elektronenenergie (25 KeV)

V_c Energie der K_α- Strahlung

μ Massenabsorptionskoeffizient (Absorptionskoeff. pro Dichte)
 $\mu = \mu_{\text{Cr}}^{\text{Probe}} / (\sin \theta \mu_{\text{Fe}}^{\text{Probe}})$ θ Abnahmewinkel (20°)

$\nu = \sigma / \mu_{\text{Fe}}^{\text{Probe}}$ σ Lenardkoeffizient

Materialwerte für das Fluoreszenzpaar Cr-Fe findet man z.B. bei Malissa¹⁴). Die Zusammenstellung der Massenabsorptionskoeffizienten von Heinrich¹⁵) ist in der Literatur am weitesten anerkannt.

Die Absorptionskorrektur wurde mit der modifizierten Philibertschen Methode von Duncumb-Shields durchgeführt¹⁶):

$$F_{\text{AM}} = f(\chi)^{\text{Stand.}} / f(\chi)^{\text{Probe}} \quad \text{mit} \\ f(\chi)^{-1} = (1 + \chi / \sigma) (1 + h(1 + \chi / \sigma)) / (1 + h)$$

$$h = 1,2 A/Z^2 \quad \chi = \mu / \sin \theta$$

$$\sigma = 2,39 \cdot 10^5 / (V_O^{1,5} - V_C^{1,5}) \quad \text{Lenardkoeff. von Duncumb-Shields.}$$

Eine zweite vereinfachte Absorptionskorrektur stammt von Belk¹¹). Die zugehörige Formel lautet:

$$F_{\text{AB}} = (1 + (\mu^{\text{Probe}} - \mu^{\text{Stand.}}) / (P + \mu^{\text{Stand.}})) \\ P = \sigma \cdot 10^3 \sin \theta (1 + h) / (1 + 2h) .$$

Es wurde auch die Atomnummerkorrektur nach Springer¹⁷) berechnet. Jedoch bietet sich fürs weitere nur die Kombination Duncumb-Reed/mod. Philibert (D+M) und Belk/Belk (B+B) an: D+M wird in der Literatur meist als das beste Verfahren erachtet und B+B zeigt die besten Ergebnisse speziell bei Cr-Erzen. Für die Sekundärfluoreszenzkorrektur wurde nur das Verfahren von Castaing (C) verwendet.

Durch Bildung des arithmetischen Mittelwerte aus D+M+C und B+B+C wurden die Faktoren gewonnen, mit denen die Diffusionsprofile korrigiert wurden. DMC und BBC unterscheiden sich durchschnittlich um den absoluten Betrag von 0,04 bis 0,06. In der Tabelle 1 sind die Korrekturfaktoren für den (Mg,Fe,Cr)O-Mischkristall aufgeführt, wobei die Konzentrationen für Fe und Cr in Gew.% angegeben sind. Die Tot-

zeitkorrektur wurde in diese Faktoren nicht mit hineingerechnet, da sie abhängig ist von Proportionalzähler und Elektronik.

Tabelle 1

F_{Gesamt} für Fe und Cr (25KV, $\theta=20^\circ$) im (Mg,Fe,Cr)O-Mischkristall.

F_{Fe}		$\rightarrow$ Fe		
		6	12	18
	0	1,148	1,136	1,125
$\downarrow$	3	1,164	1,152	1,140
	6	1,180	1,168	1,155

F_{Cr}		$\rightarrow$ Fe			
		0	6	12	18
	3	1,167	1,149	1,133	1,116
$\downarrow$	6	1,158	1,141	1,125	1,108

Die Zwischenwerte können durch lineare Interpolation erhalten werden.

Tabelle 2

F_{Gesamt} für Fe und Cr (25KV, $\theta=20^\circ$) im Mischspinell.

Gew.% Fe	0	5,6	11,2	16,8	22,4	28,0
Gew.% Cr	54,2	48,8	43,4	37,9	32,6	27,1
F_{Fe}	-	1,351	1,307	1,269	1,225	1,196
F_{Cr}	1,063	1,061	1,058	1,051	1,044	1,040
Gew.% Fe	33,6	39,2	44,7	50,3	55,9	
Gew.% Cr	21,7	16,2	10,9	5,4	0	
F_{Fe}	1,164	1,133	1,103	1,074	1,054	
F_{Cr}	1,037	1,035	1,033	1,037	-	

Für Spinellmischungen MgFe_2O_4 - MgCr_2O_4 wurden die Korrekturfaktoren mit dem gleichen Verfahren berechnet (Tabelle 2). Der relative Fehler bei den Konzentrationswerten, die mit diesen Korrekturfaktoren berechnet werden, dürfte 5% nicht übersteigen. Diese Angabe ist ein Erfahrungswert, der in der einschlägigen Literatur belegt wird. Später wird gezeigt, daß die experimentell bestimmten und danach korrigierten Löslichkeitsgrenzen mit Werten aus der Literatur gut übereinstimmen, so daß die 5%-Fehlergrenze als berechtigt erscheint.

Im Abschnitt 3.2. wird gezeigt, daß die korrigierten Werte (in Gew.%) immer in Kationen-Prozent (Bruchteil der Gitterplätze im Kationenteilgitter) umgerechnet werden müssen. Dazu wird im (Mg,Fe,Cr)O-Mischkristall folgende Formel verwendet:

$$F = f.(1,388-0,480 \cdot 10^{-2}f-0,411 \cdot 10^{-2}c)^{-1}$$

$$C = c.(1,292-0,449 \cdot 10^{-2}f-0,387 \cdot 10^{-2}c)^{-1}$$

F, C Kat.% der Fe- und Cr-Ionen

f, c Gew.% (korrigiert) der Fe- und Cr-Ionen.

Diese Formeln entstehen durch Anwendung der stöchiometrischen Verhältnisse im (Mg,Fe,Cr)O-Mischkristall und Einsetzen der Werte für die Atomgewichte. Allerdings mußte die Annahme gemacht werden, daß der Anteil der Fe^{2+} -Ionen neben den Fe^{3+} -Ionen zu vernachlässigen ist (Einzelheiten hierüber im Teil IV). Bei $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}} = 0,1$ z.B. ist bei den F- und C-Werten der relative Fehler $0,05 \cdot 10^{-2}F$ (d.h. bei dem höchstem auftretenden F-Wert von etwa 20 Kat.% nur 1 %).

Im Mischspinell wurden zur Umrechnung folgende Formeln verwendet:

$$F = f.(0,87-0,06 \cdot 10^{-2}f)^{-1}$$

$$C = c.(0,78-0,03 \cdot 10^{-2}c)^{-1}$$

Hier mußte die Annahme gemacht werden, daß der Mischspinell eine Mischung der beiden stöchiometrischen Spinelle MgFe_2O_4 und MgCr_2O_4 ist.

3.2. Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den Diffusionsprofilen

Will man das 3-Stoff-System mit den beiden 2-Stoff-Systemen bezüglich des Diffusionsverhaltens vergleichen, so bietet sich der Diffusionskoeffizient als geeignete Größe beim numerischen Vergleich an, wobei neben der Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeit noch thermodynamische Informationen der Diffusion erhalten werden können.

C.Wagner¹⁸⁾ hat eine Methode angegeben, mit der der Interdiffusionskoeffizient (= gemeinsamer chemischer Diffusionskoeffizient) aus dem Diffusionsprofil bestimmt werden kann. Diese Methode ist der Matano-Methode sehr ähnlich, kommt aber ohne Einführung der Matano-Ebene aus, was bei der rechnerischen Auswertung eine wesentliche Vereinfachung bedeutet. Auch ist diese Methode hier bestens geeignet, wo das Spinellwachstum bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten im MgO mit berücksichtigt werden muß.

Wagner geht bei dem Interdiffusionskoeffizienten im Zweistoffsystem aus von dem Ausdruck:

$$\tilde{D}(N_2) = \frac{N_1 N_2 (v_1 - v_2)}{dN_2/dx} = V_m \frac{N_2 J_1 - N_1 J_2}{dN_2/dx} \quad (1)$$

N_i ($i=1,2$) : Atomanteile der beiden Atomsorten

v_i : Geschwindigkeit der Atome der beiden Sorten in cm/s

$J_i = N_i v_i / V_m$: Ströme der beiden Atomsorten in Mol/cm²s

V_m = Molvolumen in cm³.

Dieser Ausdruck enthält die Größe x nur als Differential, es ist also jede beliebige Bezugsebene möglich. Der Ausdruck $\tilde{D}(N_2)$ in (1) erfüllt nur für kleine Konzentrationen N_2 das 1. Ficksche Gesetz, so daß Matano-Methode und Wagnerische Methode nur bei kleinen Konzentrationen identisch sind. Diese Voraussetzung ist bei den vorliegenden Experimenten jedoch weitgehend erfüllt. Die Formel, die zur numerischen Bestimmung von $\tilde{D}$ dient, lautet bei Wagner:

$$\tilde{D}(N_2^*) = \frac{(N_2^+ - N_2^-) V_m (N_2^*)}{2t (dN_2/dx)_{x=x^*}} \left((1-Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y^*}{V_m} dx + Y^* \int_{x^*}^{+\infty} \frac{1-Y^*}{V_m} dx \right) \quad (2)$$

N_2^+, N_2^- : anfängliche Atomteile der Komponente 2 in den beiden Halbräumen

$Y = \frac{N_2 - N_2^-}{N_2^+ - N_2^-}$: Hilfsvariable

t = Diffusionszeit, x : Ortsvariable, V_m : Molvolumen

Zur Erläuterung der Formel (2) ist in Abb.2 ein Beispiel

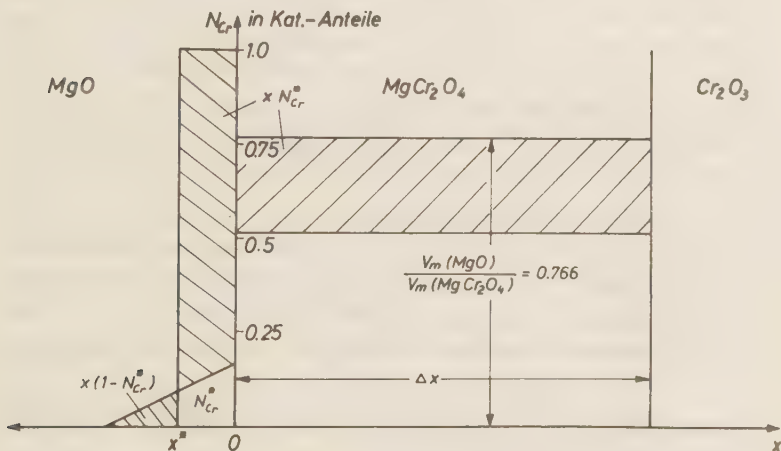


Abb. 2 Beispiel für Wagnersche Formel (2). Für das Paar

MgO/Cr₂O₃ ergibt sich folgende Formel ($N_{Cr}^+ = 1$,
 $N_{Cr}^- = 0$, $Y = N_{Cr}$, $V_m(\text{MgO}) = 11,2 \text{ cm}^3$, $V_m(\text{MgCr}_2\text{O}_4) = 14,6 \text{ cm}^3$,
 $V_m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 14,5 \text{ cm}^3$)

$$\tilde{D}(N_{Cr}^*) = \frac{1}{2t (dN_{Cr}/dx)_{x=x^*}} \left((1-N_{Cr}^*) \int_{-\infty}^{x^*} N_{Cr} dx + N_{Cr}^* \left(\int_{x^*}^{+\infty} (1-N_{Cr}) dx + \frac{4x}{3} \cdot 0,766 \right) \right)$$

Die Wagnersche Formel kann vom Zweistoffsystem auch auf das Dreistoffsystem erweitert werden: Hierzu muß zunächst vorausgeschickt werden, daß die dreiwertigen Ionen M^{3+} und die

Kationenleerstellen V, die durch die Forderung der elektrischen Ladungsneutralität bedingt sind, weitgehend neutrale Komplexe von der Gestalt $M^{3+}V M^{3+}$ bilden.

Brynestad, Flood¹⁹⁾ zeigen, daß das experimentell gefundene Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnis im MgO nur dann theoretisch richtig zu deuten ist, wenn statt der isolierten Leerstellen Komplexe angenommen werden. Wiedersich²⁰⁾ liefert den experimentellen Beweis der $Fe^{3+}V Fe^{3+}$ -Komplexe, indem er in Mößbauerexperimenten durch die auftretende Quadrupolaufspaltung die gestörte kubische Symmetrie in der unmittelbaren Umgebung der Fe^{3+} -Ionen nachweisen kann. Glass²¹⁾ bestimmt auf Grund optischer Messungen die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktion zwischen Cr^{3+} und V. Damit kann man nachweisen, daß bei Temperaturen um $1500^{\circ}C$ und Konzentrationen über 1 Kat.% die Cr^{3+} -Ionen fast ausschließlich in Form der Komplexe $Cr^{3+}V Cr^{3+}$ vorliegen.

Es sei hier zunächst angenommen, daß alle Fe-Ionen dreiwertig vorliegen. Auf den Anteil der Fe^{2+} -Ionen wird später noch eingegangen. Die Anteile N_{Mg} , N_{Fe} und N_{Cr} im Kationengitter werden wie folgt definiert:

N_{Mg} : Bruchteil der Kationenplätze, die von Mg^{2+} -Ionen besetzt sind,

N_{Fe} : Bruchteil der Kationenplätze, die vom Komplex $Fe^{3+}V Fe^{3+}$ eingenommen werden,

N_{Cr} : Bruchteil der Kationenplätze, die vom Komplex $Cr^{3+}V Cr^{3+}$ eingenommen werden.

Im Zweistoffsystem $MgO-Cr_2O_3$ ist der Interdiffusionskoeffizient gegeben durch

$$\tilde{D}(N_{Cr}) = v_m \frac{N_{Cr} J_{Mg} - N_{Mg} J_{Cr}}{dN_{Cr}/dx} \quad (3).$$

Dieser Ausdruck ist wegen der hier verwendeten Festlegung von N_{Cr} ($N_{Mg} + N_{Cr} = 1$) invariant gegen die Vertauschung $Mg \leftrightarrow Cr$. Der Leerstellenfluß ist schon im Strom J_{Cr} mit enthalten (entsprechend der Festlegung für N_{Cr}).

Analog zu (3) wird nun für das Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ der folgende Ausdruck gebildet:

$$D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}}) = V_m \frac{N_{\text{Cr}}(J_{\text{Mg}} + J_{\text{Fe}}) - (1 - N_{\text{Cr}})J_{\text{Cr}}}{dN_{\text{Cr}}/dx} \quad (4).$$

Dieser Ausdruck ist der partielle Diffusionskoeffizient der Cr-Ionen (deshalb die Benennung $D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}})$), denn mit Hilfe der Beziehung

$$J_{\text{Mg}} + J_{\text{Fe}} + J_{\text{Cr}} = 0,$$

die wegen des festen Sauerstoffgitters im Kationenteilgitter gilt, ersieht man aus (4), daß $D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}})$ das 1. Ficksche Gesetz erfüllt:

$$J_{\text{Cr}} = - \frac{1}{V_m} D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}}) dN_{\text{Cr}}/dx \quad (5).$$

Der in (3) definierte Ausdruck für $D(N_{\text{Cr}})$ ist ein Sonderfall von (4), so daß im Zweistoffsystem $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ gilt: $D(N_{\text{Cr}}) = D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}})$ (Interdiff.koeff. = partieller Diff.koeff.). In der gesamten Arbeit hat man es immer mit dem partiellen Diffusionskoeffizienten zu tun. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß der Grund dafür das starre Sauerstoffgitter ist, das den Kirkendall-Effekt verhindert.

Gleichung (4) kann in folgende Form umgeschrieben werden:

$$D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}}) = \frac{N_{\text{Mg}} N_{\text{Cr}} (V_{\text{Mg}} - V_{\text{Cr}})}{dN_{\text{Cr}}/dx} + \frac{N_{\text{Fe}} N_{\text{Cr}} (V_{\text{Fe}} - V_{\text{Cr}})}{dN_{\text{Cr}}/dx}.$$

Der Übergang vom Zweistoffsystem zum Dreistoffsystem verursacht also den Zusatzterm

$$\Delta D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}}) = \frac{N_{\text{Fe}} N_{\text{Cr}} (V_{\text{Fe}} - V_{\text{Cr}})}{dN_{\text{Cr}}/dx}.$$

Durch diesen Ausdruck erhalten die später bestimmten Wechselwirkungseinflüsse bei der Diffusion eine anschauliche Bedeutung. Diffundieren z.B. die Fe- und Cr-Ionen in entgegengesetzte Richtung (V_{Fe} und V_{Cr} verschiedenes Vorzeichen), so liefert $\Delta D_{\text{Cr}}(N_{\text{Cr}})$ einen positiven Beitrag, was eine Anhebung des Diffusionskoeffizienten gegenüber dem Wert im Zweistoffsystem bedeutet.

An Hand der Arbeit von Wagner kann man nun nachprüfen, daß die Formel (2) ohne Abänderung für das Dreistoffsystem anwendbar ist. Man hat nur an allen Stellen die Ersetzung $J_{Mg} \rightarrow J_{Mg} + J_{Fe}$ durchzuführen.

Die Überlegungen, die hier für die Diffusion der Cr-Ionen angestellt wurden, gelten entsprechend auch für die Diffusion der Fe-Ionen. Zur Klärung sei noch erwähnt, daß in Formel (2) für N_{Fe} bzw. N_{Cr} die Werte $(\frac{3}{2} \text{ Kat. \% Fe}) \cdot 10^{-2}$ und $(\frac{3}{2} \text{ Kat. \% Cr}) \cdot 10^{-2}$ eingesetzt werden müssen.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch angegeben, wie sich der Gesamtfehler von D aus den einzelnen Fehlereinflüssen zusammensetzt. Gleichung (2) kann in mehr symbolischer Weise geschrieben werden:

$$D = \text{const.} \cdot \frac{1}{tG} ((1-N) \cdot F_1 + N \cdot F_2 + N \cdot F_3) \quad (\text{Beispiel in Abb.2}).$$

Diffusionszeit t mit relativen Fehler von maximal 1 %,

Gradient G aus Diffusionsprofil " 10 %,

Konzentration N " 3 %,

Fläche F_1 " 5 %,

Fläche F_2 praktisch ohne Fehler (in der gleichen Weise wie $(1-N)$ fast fehlerlos ist, da $N \ll 1$),

Fläche F_3 mit relativen Fehler von maximal 5 % (resultiert vom Fehler in der Spinelldicke).

Der Fehler von etwa 5 % aus den Korrekturrechnungen bleibt unberücksichtigt, da die Korrekturfaktoren in Zähler und Nenner von Gleichung (2) nahezu identisch sind (Korrekturfaktoren nur schwach konzentrationsabhängig).

Das Differential von D ist:

$$dD = - \frac{dt}{t} D - \frac{dG}{G} D + \frac{(1-N)F_1 + NF_3}{t \cdot G} \frac{dF}{F} + \frac{N(F_2 + F_3)}{t \cdot G} \frac{dN}{N}.$$

Das Gesetz der Fehlerfortpflanzung²⁴⁾ berechnet hieraus den zu erwartenden Fehler für D:

$$\Delta D = \sqrt{D^2 \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + D^2 \left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{(1-N)F_1 + NF_3}{tG}\right)^2 \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{N(F_2 + F_3)}{tG}\right)^2 \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2}$$

$$\leq D \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2}$$

Der relative Fehler von D :

$$\frac{\Delta D}{D} \leq \sqrt{1 + 100 + 25 + 9} \cdot 10^{-2} = \sqrt{135} \cdot 10^{-2} \dots$$

$$\frac{\Delta D}{D} \leq 12 \% .$$

12 % ist also eine obere Schranke für den relativen Fehler von D.

Der relative Fehler von N (= Abszissenwert in den späteren D - N - Diagrammen) ist hingegen etwa 6 % ($\approx \sqrt{(5\%)^2 + (3\%)^2}$, wobei 5% von der Korrekturrechnung und 3% vom Schreiber und von der Umrechnung herkommen)

3.3. Thermodynamische Überlegungen zur Diffusion im Dreistoffsystem

Zum besseren Verständnis der Diffusionsvorgänge im Dreistoffsystem wird eine mathematische Analyse durchgeführt werden, mit deren Hilfe die experimentellen Ergebnisse diskutiert werden können.

In (3.2.) wurde bereits festgestellt, daß der Diffusionskoeffizient, der nach der Wagnerschen Methode berechnet wird, der partielle Diffusionskoeffizient für die Diffusion der Fe- und Cr-Ionen im MgO-Gitter ist. Die so gewonnenen Diffusionskoeffizienten D_{Fe} und D_{Cr} erfüllen also das 1. Ficksche Gesetz:

$$J_{Fe} = - D_{Fe} \frac{dc_{Fe}}{dx} \quad (5)$$

$$J_{Cr} = - D_{Cr} \frac{dc_{Cr}}{dx}$$

J : Teilchen/(Fläche.Zeit)

C : Teilchen/Volumen

Den drei von einem Fe- (bzw. Cr-) Komplex eingenommenen Kationenplätzen werden drei Teilchen zugeordnet. Selbst der Leerstelle im Komplex wird dadurch ein "Teilchen" zugeordnet, da es auf die vom Komplex beanspruchten Gitterplätze ankommt.

Das Experiment von Darken²²⁾ (1949) zeigte, daß der Strom einer Ionensorte dem Gradienten des elektrochemischen Potentials proportional ist. Neben dem Gradienten des eigenen elektrochemischen Potentials kommen auch noch Zusatzbeiträge von den Gradienten der anderen Ionensorten und der Leerstellen.

Wie in (3.2.) festgestellt wurde, liegen die Fe^{3+} - und Cr^{3+} -Ionen im MgO jeweils in Form neutraler Komplexe vor. Im folgenden wird zunächst der Fall behandelt, daß der Anteil der Fe^{2+} -Ionen an der Gesamt-Fe-Konzentration vernachlässigbar klein ist. Auf Grund der Komplexbildung bleibt die lokale Ladungsneutralität während des Diffusionsvorganges erhalten und es wird sich kein elektrisches Feld im Diffusionsprofil aufbauen. Diese Tatsache wird auch bei der Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen nicht geändert. Das ursprünglich eingeführte elektrochemische Potential kann also in jedem Fall durch das chemische Potential ersetzt werden.

3.3.1. Fe^{2+} -Konz. vernachlässigbar gegen Gesamt-Fe-Konz.

Der Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen ist das folgende Gleichungssystem :

$$\begin{aligned} J_{\text{Fe}} &= - L_{11} d\mu_{\text{Fe}}/dx - L_{12} d\mu_{\text{Cr}}/dx - L_{13} d\mu_{\text{Mg}}/dx \\ J_{\text{Cr}} &= - L_{21} d\mu_{\text{Fe}}/dx - L_{22} d\mu_{\text{Cr}}/dx - L_{23} d\mu_{\text{Mg}}/dx \\ J_{\text{Mg}} &= - L_{31} d\mu_{\text{Fe}}/dx - L_{32} d\mu_{\text{Cr}}/dx - L_{33} d\mu_{\text{Mg}}/dx \end{aligned} \quad (6)$$

μ_{Fe} und μ_{Cr} ist ein Drittel des chemischen Potentials eines Fe- bzw. eines Cr-Komplexes. Es ist aus formalen Gründen notwendig, alle Größen auf einen Kationenplatz zu beziehen.

μ_{Mg} ist das chemische Potential eines Mg-Ions. Die Ströme J_{Fe} , J_{Cr} und J_{Mg} , die die Bewegung der Fe- bzw. Cr-Komplexe bzw. der Mg-Ionen wiedergeben, werden bezüglich des festen Sauerstoffgitters angesetzt. Bei der Matrix L_{ik} , deren Elemente zunächst als reine Proportionalitätskonstanten aufzufassen sind, ist die Zuordnung $1 \leftrightarrow \text{Fe}$, $2 \leftrightarrow \text{Cr}$, $3 \leftrightarrow \text{Mg}$ für das weitere festzuhalten. Jedoch hängen die Koeffizienten L_{ik} noch von der Konzentration ab, so ist z.B. L_{ii} proportional zu c_i . Die Matrix L_{ik} ist symmetrisch, d.h. $L_{ik} = L_{ki}$; dies ist eine Folge der Onsager-Relation, die mit Hilfe des Prinzips der Mikroreversibilität abgeleitet werden können²³⁾.

Adda und Philibert²³⁾ zeigen, daß dieses Gleichungssystem in folgende Form gebracht werden kann:

$$\begin{aligned} J_{\text{Fe}} &= -L_{11} d(\mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Mg}})/dx - L_{12} d(\mu_{\text{Cr}} - \mu_{\text{Mg}})/dx \\ J_{\text{Cr}} &= -L_{21} d(\mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Mg}})/dx - L_{22} d(\mu_{\text{Cr}} - \mu_{\text{Mg}})/dx \\ J_{\text{Mg}} &= -J_{\text{Fe}} - J_{\text{Cr}} \end{aligned} \quad (7)$$

Die drei hier auftretenden chemischen Potentiale sind durch die Gibbs-Duhem-Beziehung miteinander verknüpft. Sie lautet:

$$c_{\text{Fe}} d\mu_{\text{Fe}} + c_{\text{Cr}} d\mu_{\text{Cr}} + c_{\text{Mg}} d\mu_{\text{Mg}} = 0 \quad (8) .$$

Auflösung nach $d\mu_{\text{Mg}}$ ergibt :

$$d\mu_{\text{Mg}} = -c_{\text{Fe}}/c_{\text{Mg}} d\mu_{\text{Fe}} - c_{\text{Cr}}/c_{\text{Mg}} d\mu_{\text{Cr}} .$$

Einsetzen in (7) :

$$\begin{aligned} J_{\text{Fe}} &= - (L_{11} + c_{\text{Fe}}/c_{\text{Mg}} (L_{11} + L_{12})) d\mu_{\text{Fe}}/dx \\ &\quad - (L_{12} + c_{\text{Cr}}/c_{\text{Mg}} (L_{11} + L_{12})) d\mu_{\text{Cr}}/dx \end{aligned} \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} J_{\text{Cr}} &= - (L_{22} + c_{\text{Cr}}/c_{\text{Mg}} (L_{22} + L_{21})) d\mu_{\text{Cr}}/dx \\ &\quad - (L_{21} + c_{\text{Fe}}/c_{\text{Mg}} (L_{22} + L_{21})) d\mu_{\text{Fe}}/dx \end{aligned} \quad (9b)$$

Das nächste Ziel ist nun, den Gradienten im chemischen Potential in einen Konzentrationsgradienten umzurechnen, denn die Wagnersche Auswertungsmethode enthält den Konzentrationsgradienten und außerdem wird mit der Mikrosonde der Konzen-

trationsverlauf gemessen. Nachdem nun $c_{Fe} + c_{Cr} + c_{Mg} = \text{const.}$ gilt, gibt es nur zwei unabhängige Variable, nämlich z.B. c_{Fe} und c_{Cr} . Damit wird :

$$\begin{aligned} d\mu_{Fe}/dx &= \partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe} \cdot dc_{Fe}/dx + \partial\mu_{Fe}/\partial c_{Cr} \cdot dc_{Cr}/dx \\ d\mu_{Cr}/dx &= \partial\mu_{Cr}/\partial c_{Cr} \cdot dc_{Cr}/dx + \partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe} \cdot dc_{Fe}/dx \end{aligned} \quad (10)$$

Setzt man nun (10) in (9a,b) ein, so hat man J_{Fe} bzw. J_{Cr} ausgedrückt durch die Konzentrationsgradienten von Fe und Cr. Man erhält also eine 2×2 - Matrix, die die Diffusionsströme J_{Fe} und J_{Cr} mit ihren Konzentrationsgradienten verknüpft :

$$J_{Fe} = - D_1 \, dc_{Fe}/dx - D_{12} \, dc_{Cr}/dx \quad (11a)$$

$$J_{Cr} = - D_2 \, dc_{Cr}/dx - D_{21} \, dc_{Fe}/dx \quad (11b)$$

Berücksichtigt man, daß häufig $L_{11} \gg L_{12}$, $L_{22} \gg L_{21}$ angenommen werden kann²³⁾, so erhält man für die Koeffizienten D in (11) folgende Ausdrücke, wenn man (10) in (9a,b) einsetzt und nach (11a,b) ordnet :

$$D_1 = L_{11}(1+c_{Fe}/c_{Mg})\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe} + (L_{12}+c_{Cr}/c_{Mg}L_{11})\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe} \quad (12a)$$

$$D_{12} = L_{11}(1+c_{Fe}/c_{Mg})\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Cr} + (L_{12}+c_{Cr}/c_{Mg}L_{11})\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Cr}$$

$$D_2 = L_{22}(1+c_{Cr}/c_{Mg})\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Cr} + (L_{21}+c_{Fe}/c_{Mg}L_{22})\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Cr} \quad (12b)$$

$$D_{21} = L_{22}(1+c_{Cr}/c_{Mg})\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe} + (L_{21}+c_{Fe}/c_{Mg}L_{22})\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Symmetrierelation $\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Cr} = \partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe}$ noch eine gewisse Vereinfachung bringt. Die häufig in der Literatur²³⁾ verwendete lineare Approximation für das chemische Potential (z.B. $\mu_{Fe} = \mu_{oFe} + kT (\log c_{Fe} + e_{Fe}c_{Fe} + e_{FeCr}c_{Cr})$) ist hier nicht möglich, da diese Approximation tatsächlich nur für kleine Konzentrationen gültig ist. Deshalb können die Ausdrücke von der Gestalt $(\partial\mu/\partial c)$ nicht weiter vereinfacht werden.

Die Diffusionskoeffizienten, die durch die Wagnersche Methode

gewonnen werden, sind partielle Diffusionskoeffizienten, die das 1. Ficksche Gesetz erfüllen (Gleichungen (5)). Durch Vergleich von (5) und (11a,b) ergibt sich :

$$D_{Fe} = D_1 + D_{12} \frac{dc_{Cr}/dx}{dc_{Fe}/dx} \quad (13a)$$

$$D_{Cr} = D_2 + D_{21} \frac{dc_{Fe}/dx}{dc_{Cr}/dx} \quad (13b)$$

An Hand der Gleichungen (12) und (13) kann man den Wechselwirkungseinfluß in ternären System ablesen, d.h. die Änderung der Diffusionskoeffizienten D_{Fe} und D_{Cr} durch Anwesenheit der anderen Ionensorte (Cr- bzw. Fe-Ionen). Die Ausdrücke für ΔD_{Fe} und ΔD_{Cr} sind :

$$\begin{aligned} \Delta D_{Fe} &= D_{Fe}(III) - D_{Fe}(II) = & (14a) \\ &= \Delta(L_{11}(1+c_{Fe}/c_{Mg}))\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe} + (L_{12}+c_{Cr}/c_{Mg}L_{11})\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe} \\ &+ \{(L_{11}(1+c_{Fe}/c_{Mg}))\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Cr} + (L_{12}+c_{Cr}/c_{Mg}L_{11})\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Cr}\} \frac{dc_{Cr}/dx}{dc_{Fe}/dx} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta D_{Cr} &= D_{Cr}(III) - D_{Cr}(II) = & (14b) \\ &= \Delta(L_{22}(1+c_{Cr}/c_{Mg}))\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Cr} + (L_{21}+c_{Fe}/c_{Mg}L_{22})\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Cr} \\ &+ \{(L_{22}(1+c_{Cr}/c_{Mg}))\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe} + (L_{21}+c_{Fe}/c_{Mg}L_{22})\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Cr}\} \frac{dc_{Fe}/dx}{dc_{Cr}/dx} \end{aligned}$$

$D_{Fe}(III)$, $D_{Fe}(II)$: Diffusionskoeffizienten der Fe-Ionen im Drei- bzw. Zweistoffsystem (entsprechend für Cr).

Die Differenzbildung im ersten Term ist über die gesamte Klammer zu erstrecken, da sich c_{Mg} beim Vergleich zwischen Zwei- und Dreistoffsystem auch ändert.

An den Gleichungen (14) lassen sich nun die einzelnen Einflüsse der zusätzlichen Ionen auf die Änderung des Diffusionskoeffizienten ablesen. Es soll ΔD_{Fe} diskutiert werden, die Diskussion für ΔD_{Cr} kann analog durchgeführt werden :

1) $\Delta(L_{11}(1+c_{Fe}/c_{Mg}))\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe}$: Dieser Term gibt die Änderung des Selbstdiffusionskoeffizienten der Fe-Ionen wieder, denn L_{11} ist proportional zum Selbstdiffusionskoeffizienten.

Die Ergebnisse zeigen, daß eine Erhöhung vorliegt, da die Cr-Ionen zusätzlich Kationenleerstellen schaffen. Der Term $\partial \nu_{Fe} / \partial c_{Fe}$ bleibt ungeändert.

2) $(L_{12} + c_{Cr}/c_{Mg} L_{22}) \partial \nu_{Cr} / \partial c_{Fe}$: Der Term drückt die Änderung des chemischen Potentials der Cr-Ionen durch die Fe-Ionen aus. Da die diffundierenden Fe-Ionen auch das chemische Potential der Cr-Ionen 'spüren', trägt über diesen Umweg der Gradient der Fe-Ionen zur Beschleunigung oder Verzögerung der eigenen Diffusion bei. $(L_{12} + c_{Cr}/c_{Mg} L_{22})$ ist hier nur als Proportionalitätskonstante aufzufassen, die die prinzipielle Verknüpfung zwischen Strom und Gradient herstellt.

3) $(L_{11}(1 + c_{Fe}/c_{Mg})) \partial \nu_{Fe} / \partial c_{Cr} \frac{dc_{Cr}/dx}{dc_{Fe}/dx}$: Zum Term $L_{11}(1 + c_{Fe}/c_{Mg}) \partial \nu_{Fe} / \partial c_{Fe}$ muß $L_{11}(1 + c_{Fe}/c_{Mg}) \partial \nu_{Fe} / \partial c_{Cr} \cdot dc_{Cr}/dc_{Fe}$ hinzugefügt werden, wenn ν_{Fe} noch von c_{Cr} abhängt. Das chemische Potential der Fe-Ionen kann also je nach Einwirkung der Cr-Ionen steiler oder flacher abfallen und damit die Diffusion beschleunigen oder verzögern.

4) $(L_{12} + c_{Cr}/c_{Mg} L_{11}) \partial \nu_{Cr} / \partial c_{Cr} \frac{dc_{Cr}/dx}{dc_{Fe}/dx}$: Dieser Term gibt die direkte Ankopplung des Stroms der Fe-Ionen an das chemische Potential der Cr-Ionen wieder. Der Ausdruck unter 2) brachte bereits den indirekten Einfluß der Cr-Ionen auf die diffundierenden Fe-Ionen. Da man jedoch die Diffusion der Fe-Ionen auf ihren Konzentrationsgradienten bezieht, muß der Quotient $\frac{dc_{Cr}/dx}{dc_{Fe}/dx}$ angebracht werden.

Damit sind die verschiedenen Einflüsse diskutiert, die in ihrer Gesamtheit meist zu einer Erhöhung der Diffusionskoeffizienten sowohl der Fe-Ionen als auch der Cr-Ionen führen, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen werden.

3.3.2. Fe^{2+} -Konz. nicht vernachlässigbar gegen Gesamt-Fe-Konz.

Liegen Fe^{2+} -Ionen in größerem Umfang neben den Fe^{3+} -Ionen vor, so muß zunächst im Vergleich zu (6) von einem erweiterten Gleichungssystem ausgegangen werden :

$$J_{Fe^{3+}} = -L_{11} du_{Fe^{3+}}/dx - L'_{11} du_{Fe^{2+}}/dx - L_{12} du_{Cr}/dx - L_{13} du_{Mg}/dx \quad (15a)$$

$$J_{Fe^{2+}} = -L'_{11} du_{Fe^{3+}}/dx - L''_{11} du_{Fe^{2+}}/dx - L'_{12} du_{Cr}/dx - L'_{13} du_{Mg}/dx \quad (15b)$$

$$J_{Cr} = -L_{21} du_{Fe^{3+}}/dx - L'_{21} du_{Fe^{2+}}/dx - L_{22} du_{Cr}/dx - L_{32} du_{Mg}/dx \quad (15c)$$

$$J_{Mg} = -L_{31} du_{Fe^{3+}}/dx - L'_{31} du_{Fe^{2+}}/dx - L_{32} du_{Cr}/dx - L_{33} du_{Mg}/dx \quad (15d)$$

Es wird der Gesamtstrom der Fe-Ionen definiert :

$J_{Fe} = J_{Fe^{3+}} + J_{Fe^{2+}}$. Addition von (15a) und (15b) liefert:

$$J_{Fe} = -(L_{11} + L'_{11}) du_{Fe^{3+}}/dx - (L'_{11} + L''_{11}) du_{Fe^{2+}}/dx - (L_{12} + L'_{12}) du_{Cr}/dx - (L_{13} + L'_{13}) du_{Mg}/dx \quad (16)$$

Man kann nun ein gemitteltes chemisches Potential der Fe-Ionen einführen :

$$\mu_{Fe} = (1 - A(c_{Fe})) \mu_{Fe^{3+}} + A(c_{Fe}) \mu_{Fe^{2+}} \quad (17)$$

$A(c_{Fe})$ ist der Bruchteil der Fe-Ionen, die 2-wertig vorliegen.

$A(c_{Fe})$ ist eine bekannte Funktion der Temperatur und der Konzentration¹⁹⁾, auf die später noch genauer eingegangen wird. Die Gradienten $du_{Fe^{3+}}/dx$ und $du_{Fe^{2+}}/dx$ können umgeschrieben werden in die Form :

$$\begin{aligned} du_{Fe^{3+}}/dx &= \partial \mu_{Fe^{3+}} / \partial \mu_{Fe} \cdot d\mu_{Fe}/dx = (1 - A(c_{Fe}))^{-1} d\mu_{Fe}/dx \\ du_{Fe^{2+}}/dx &= \partial \mu_{Fe^{2+}} / \partial \mu_{Fe} \cdot d\mu_{Fe}/dx = A(c_{Fe})^{-1} d\mu_{Fe}/dx \end{aligned} \quad (17a)$$

Damit wird (16) :

$$J_{Fe} = -((L_{11} + L'_{11})(1 - A(c_{Fe}))^{-1} + (L'_{11} + L''_{11})A(c_{Fe})^{-1}) d\mu_{Fe}/dx - (L_{12} + L'_{12}) du_{Cr}/dx - (L_{13} + L'_{13}) du_{Mg}/dx \quad (18) .$$

Ähnliche Gleichungen ergeben sich, wenn man (17a) in (15b,c,d) einsetzt. Damit kommt man im Prinzip auf das Gleichungssystem (6), nur daß die neuen L_{ik} -Koeffizienten in komplizierterer Weise konzentrationsabhängig sind; außerdem ist die Matrix L_{ik} nicht mehr symmetrisch. Es ist zu beachten, daß es in (10) trotz der Fe^{2+}/Fe^{3+} -Aufspaltung bei zwei unabhängigen Variablen bleibt, da A das Verhältnis Fe^{2+}/Fe_{total} genau festlegt.

IV. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1. Zweistoffsysteme $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$

Sowohl im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ als auch im System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ wurden Diffusionskoeffizienten experimentell bestimmt. Diese Messungen sollten eindeutige Ausgangswerte für die Diffusion in den Zweistoffsystemen liefern, da die Angaben in der Literatur teilweise widersprüchlich oder nicht vorhanden sind. Außerdem können beim Vergleich zwischen Ergebnissen im Zwei- und Dreistoffsystem prinzipielle Fehler weitgehend eliminiert werden, wie z.B. Einflüsse, die von Verunreinigungen der MgO -Einkristalle oder von der Porosität des polykristallinen Materials kommen.

4.1.1. Diffusion von Fe-Ionen im MgO

Als Beispiel für die Diffusion von Fe-Ionen im MgO ist in Abb. 3 ein Konzentrationsprofil gezeigt.

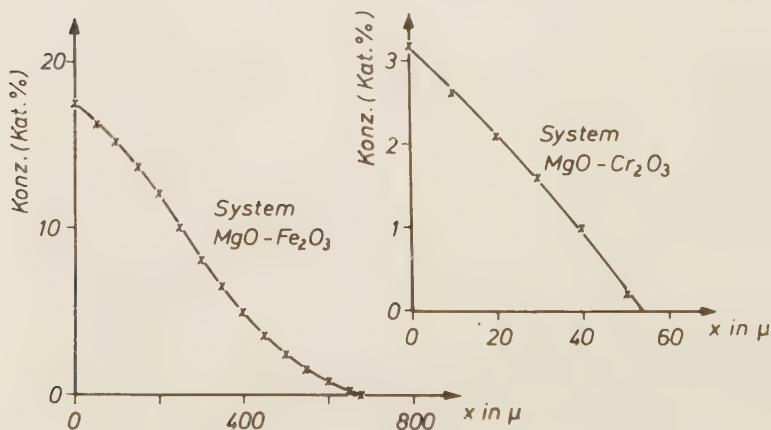


Abb. 3 Diffusionsprofile für Fe- bzw. Cr-Ionen in MgO , 1390°C , 66,5 h

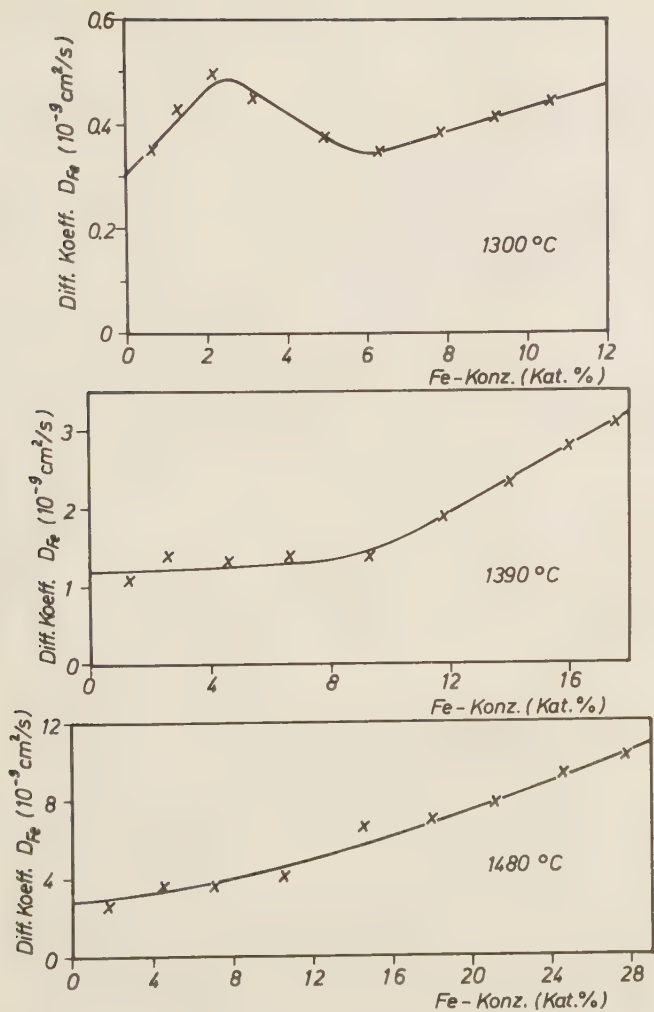


Abb. 4 Diff. koeff. D_{Fe} im Zweistoffsystem $MgO-Fe_2O_3$ in Abhängigkeit der Fe-Konzentration

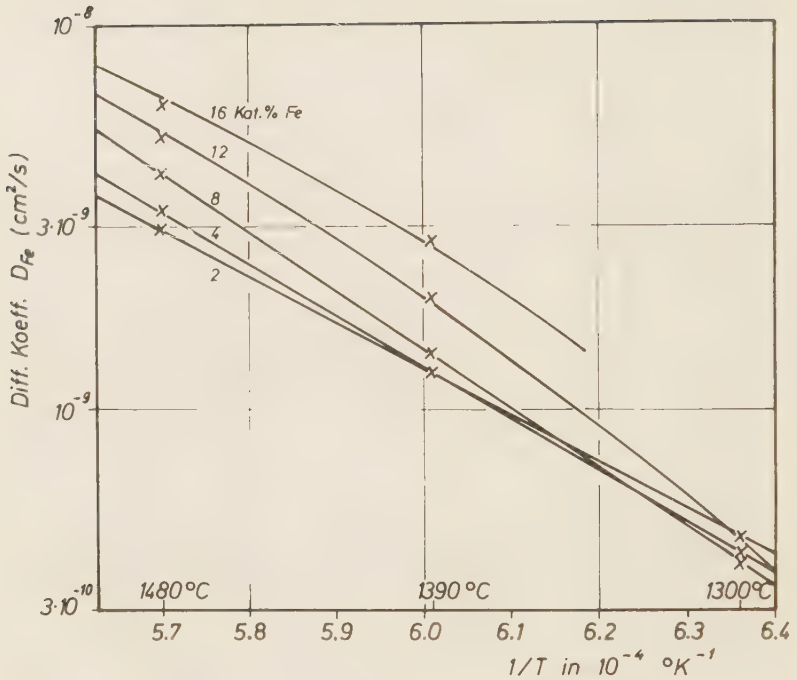


Abb. 5 Diff.Koeff. D_{Fe} im Zweistoffsystem $MgO-Fe_2O_3$ in Abhängigkeit der reziproken Temperatur

In Abb. 4 sind die Diffusionskoeffizienten linear über der Konzentration für die Temperaturen $1300^{\circ}C$, $1390^{\circ}C$ und $1480^{\circ}C$ aufgetragen. Abb. 5 zeigt die logarithmische Auftragung der Diffusionskoeffizienten über der reziproken Temperatur mit der Konzentration (in Kat.%) als Parameter. Es ist festzustellen, daß sich keine einheitliche Aktivierungsenergie ermitteln läßt. Für Konzentrationen bis zu 8 Kat.% läßt sich eine Aktivierungsenergie bestimmen, die von 49 Kcal/Mol bis zu 70 Kcal/Mol ansteigt. Über 8 Kat.% wird die Aktivierungsenergie noch temperaturabhängig, sie steigt bei Temperaturen um $1300^{\circ}C$ noch auf Werte um 80 Kcal/Mol an.

Zum Vergleich seien die bisher bekannten Werte für Aktivierungsenergien aus der Literatur zusammengestellt:

1) Blank und Pask²⁾ erhielten 74,6 Kcal/Mol für Temperaturen zwischen 1000°C und 1450°C. Wegen unvollständiger Messungen in der Ferritphase war jedoch dabei die Lage der Matano-Ebene bei der Auswertung nicht bekannt. Die vereinfachenden Annahmen, die gemacht werden mußten, führten zu einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten. Zum Vergleich mit eigenen Messungen sei $D(1390^{\circ}\text{C}) = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben.

2) Rigby und Cutler³⁾ hatten eine Aktivierungsenergie von 47,5 Kcal/Mol im System $\text{MgO-Fe}_x\text{O}$ gemessen, wobei allerdings durch niederen Sauerstoffpartialdruck der Anteil von Fe^{2+} -Ionen recht hoch war. Der Diffusionskoeffizient erwies sich hier als stark konzentrationsabhängig.

3) Tagai et al.²⁵⁾ berichten von einer Aktivierungsenergie von 50 Kcal/Mol für kleine Konzentrationen bei der Diffusion an Luft, $D(1390^{\circ}\text{C}) = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

4) Wuensch und Vasilos²⁶⁾ geben für die Diffusion von Fe^{2+} in MgO eine Aktivierungsenergie von 41,6 Kcal/Mol an, $D(1390^{\circ}\text{C}) = 0,29 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die variablen Werte für die Aktivierungsenergie in den eigenen Messungen und die abweichenden Ergebnisse aus der Literatur sind durch das variable $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis zu erklären.

Im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ lautet Gleichung (1)

$$D_{\text{Fe}} = v_m \frac{N_{\text{Fe}} J_{\text{Mg}} - N_{\text{Mg}} J_{\text{Fe}}}{dN_{\text{Fe}}/dx}$$

Mit $N_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}^{3+}} + N_{\text{Fe}^{2+}}$ und $J_{\text{Fe}} = J_{\text{Fe}^{3+}} + J_{\text{Fe}^{2+}}$ erhält man:

$$D_{\text{Fe}} = v_m \frac{N_{\text{Fe}^{3+}} J_{\text{Mg}} - N_{\text{Mg}} J_{\text{Fe}^{3+}}}{dN_{\text{Fe}}/dx} + v_m \frac{N_{\text{Fe}^{2+}} J_{\text{Mg}} - N_{\text{Mg}} J_{\text{Fe}^{2+}}}{dN_{\text{Fe}}/dx}, \quad (19)$$

$$D_{\text{Fe}} = dN_{\text{Fe}^{3+}}/dN_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Fe}^{3+}} + dN_{\text{Fe}^{2+}}/dN_{\text{Fe}} \cdot D_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\text{mit } dN_{\text{Fe}^{3+}}/dN_{\text{Fe}} + dN_{\text{Fe}^{2+}}/dN_{\text{Fe}} = 1.$$

Formel (19) kann zur Erklärung der variablen Aktivierungsenergie herangezogen werden. Nach den Angaben aus der Literatur haben die Fe^{2+} -Ionen eine Aktivierungsenergie von etwa 45 Kcal/Mol und der $\text{Fe}^{3+}\text{V Fe}^{3+}$ -Komplex einen Wert von etwa 75 Kcal/Mol. Die Faktoren $dN_{\text{Fe}^{3+}}/dN_{\text{Fe}}$ und $dN_{\text{Fe}^{2+}}/dN_{\text{Fe}}$ in (19) ändern sich mit Temperatur und Konzentration; außerdem ist zu berücksichtigen, daß sich unterhalb von 1385°C die Ferrit-Schicht, die mit der Diffusion im MgO-Mischkristall verknüpft ist, zwischen Fe_2O_3 und MgO bildet; oberhalb von 1385°C liegt hingegen der Fe_3O_4 -Mischkristall mit Spinellstruktur vor (Phasendiagramm MgO- Fe_2O_3 , Abb. 6).

Informationen über das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis im (Mg,Fe)O-Mischkristall kann man sich mit Hilfe der Arbeit von Erynestad und Flood¹⁹⁾ verschaffen. Mit den damals (1958) vorliegenden experimentellen Ergebnissen konnte abgeleitet werden, daß Fe^{3+} in Form des Komplexes $\text{Fe}^{3+}\text{V Fe}^{3+}$ vorliegen muß. Die Gleichung $2 \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{O}_2 = \text{Fe}^{3+}\text{V Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$ ist der Ausgangspunkt für die Behandlung durch das Massenwirkungsgesetz. Das Ergebnis ist in Abb. 9 dargestellt, wo das Verhältnis $N_{\text{Fe}^{2+}}/N_{\text{Fe total}} = A$ in Abhängigkeit der Gesamt-Fe-Konzentration aufgetragen ist mit der Temperatur als Parameter. Darunter ist der in Gleichung (19) auftretende Faktor $dN_{\text{Fe}^{2+}}/dN_{\text{Fe}}$ dargestellt.

Selbst mit den Zahlenwerten aus Abb. 9b ist es nicht möglich, die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit von D_{Fe} an Hand der Gleichung (19) zu erklären. Wegen der Nichtidealität der Lösungen und der Wechselwirkung im chemischen Potential der Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen sind die Diffusionskoeffizienten $D_{\text{Fe}^{3+}}$ und $D_{\text{Fe}^{2+}}$ in komplizierter Weise konzentrationsabhängig.

4.2.2. Diffusion von Cr-Ionen im MgO

Als Beispiel für die Diffusion von Cr-Ionen im MgO ist in Abb. 3 ein Konzentrationsprofil gezeigt. In Abb. 10 sind die Diffusionskoeffizienten linear über der Konzentration

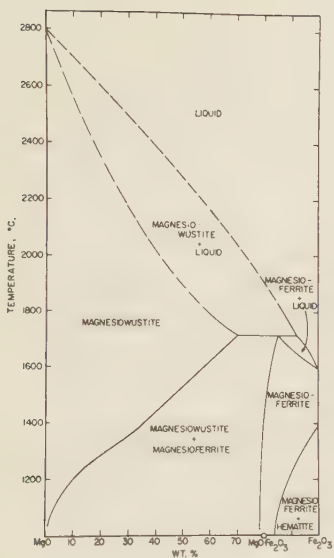


Abb. 6 Phasendiagramm
 $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ³³⁾

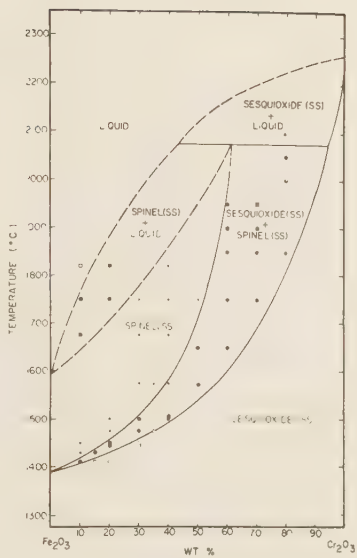


Abb. 8 Phasendiagramm
 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ³⁵⁾

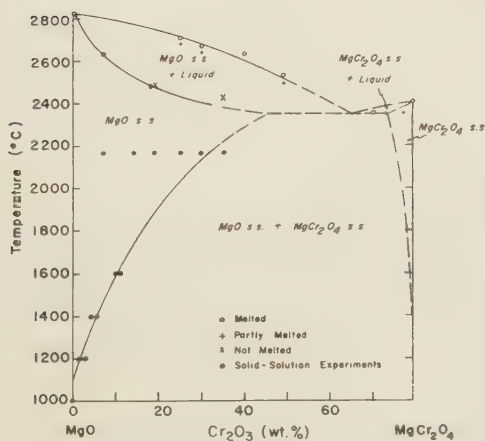


Abb. 7 Phasendiagramm
 $\text{MgO}-\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ³⁴⁾

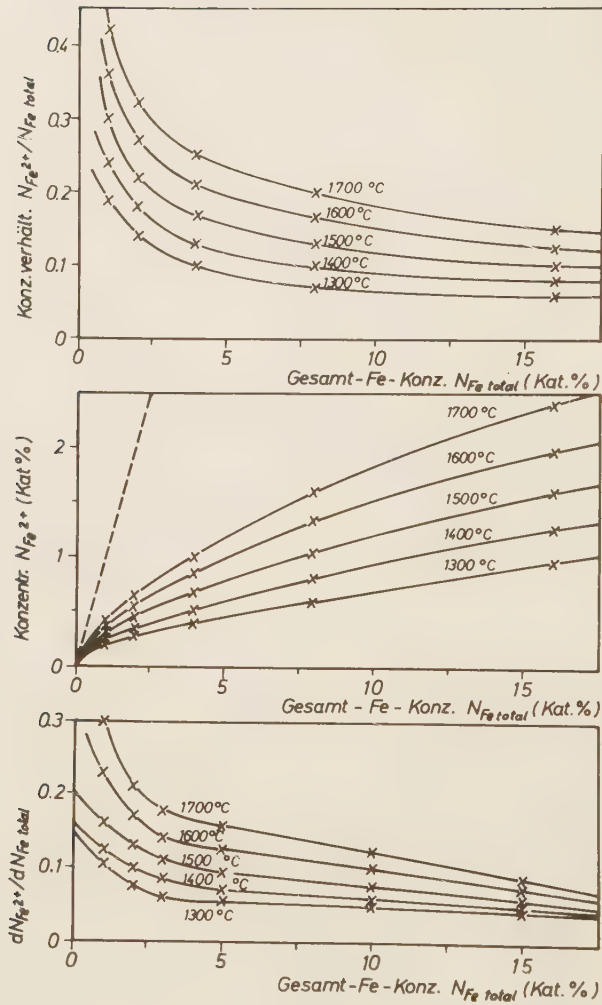


Abb. 9 Daten zum Anteil der Fe^{2+} -Ionen

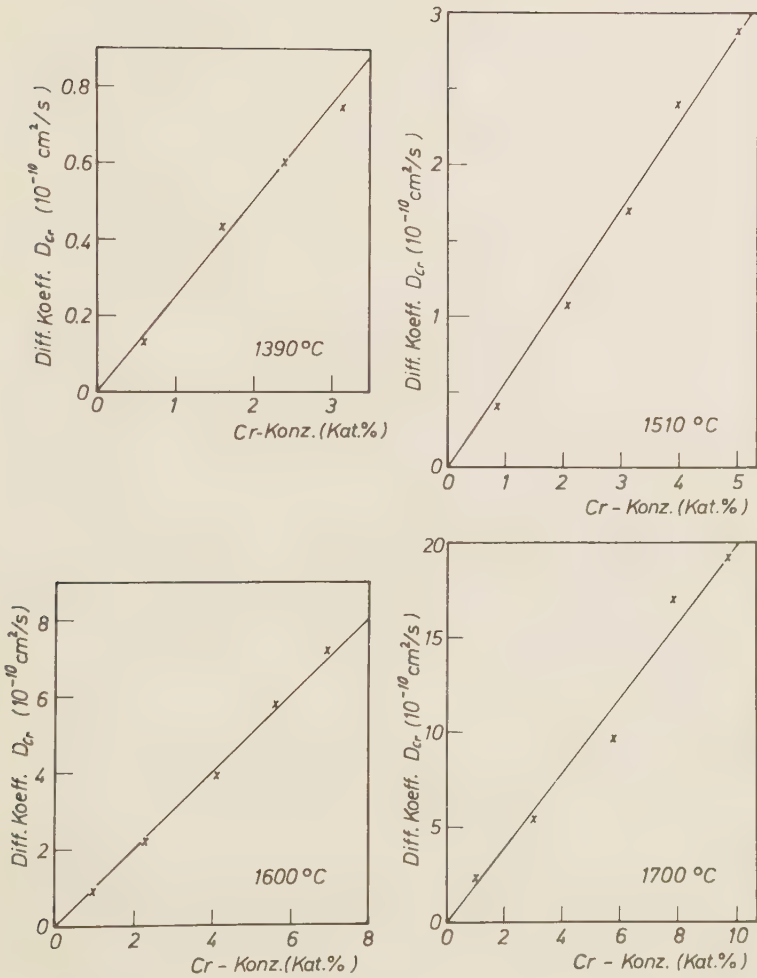


Abb. 10 Diff. koeff. D_{Cr} im Zweistoffsystem $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$
in Abhängigkeit der Cr-Konzentration

für die Temperaturen 1400°C , 1510°C , 1600°C und 1700°C aufgetragen. In allen Fällen liegt ein linearer Zusammenhang zwischen D_{Cr} und der Konzentration vor. Dieser Befund deutet darauf hin, daß D_{Cr} proportional zur Leerstellenkonzentration ist und daß damit der thermodynamische Faktor den konstanten Wert 1 annimmt.

Zunächst ist nicht einzusehen, daß der Selbstdiffusionskoeffizient des Cr-Komplexes ($= D_{\text{Cr}}$) proportional zur Leerstellenkonzentration sein soll, denn der Komplex ist eine in sich geschlossene Einheit, auf den die Leerstellen der benachbarten Komplexe keinen Einfluß haben und dessen Beweglichkeit fast konzentrationsunabhängig sein sollte. Das experimentelle Ergebnis kann jedoch so gedeutet werden, daß man eine teilweise Dissoziation des $\text{Cr}^{3+}\text{V Cr}^{3+}$ -Komplexes annimmt. Eine Extrapolation der Werte von Glass²¹⁾ zeigt, daß z.B. für einen Gesamt-Cr-Gehalt von 1 Kat.% bei etwa 1400°C schon 20 % Dissoziation zu erwarten ist. Der Dissoziationsgrad fällt mit steigender Konzentration und fallender Temperatur. Bei Berücksichtigung eines merklichen Dissoziationsgrades wächst deshalb mit zunehmender Konzentration die Wahrscheinlichkeit dafür, daß Platzwechsel freier (oder assoziierter) Cr-Ionen durch freie Leerstellen ermöglicht werden.

Beim Cr-Profil fällt die Geradlinigkeit auf (Abb. 3). Wagner hat gezeigt²⁷⁾, daß sich ein Diffusionskoeffizient von der Gestalt $D(c) = D_0 \cdot c/c_0$ und ein Profil $c = c_0 (1 - 1,23 \times 2\sqrt{D_0 t})$ gegenseitig bedingen. Ein geradliniges Diffusionsprofil läßt also immer eine streng lineare Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erwarten.

Abb. 11 zeigt die logarithmische Auftragung der Diffusionskoeffizienten über der reziproken Temperatur mit der Konzentration (in Kat.%) als Parameter. Es ergibt sich die einheitliche Aktivierungsenergie von 43,0 Kcal/Mol. Zum

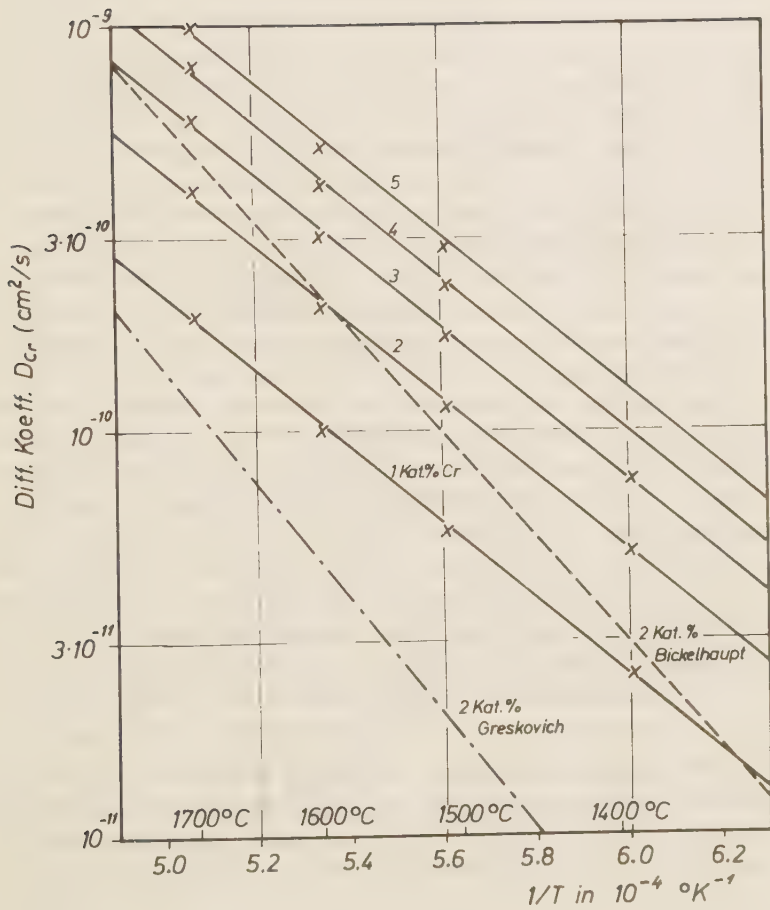


Abb. 11 Diff. koeff. D_{Cr} im Zweistoffsystem $MgO-Cr_2O_3$
in Abhängigkeit der reziproken Temperatur

Vergleich sind die Ergebnisse von Bickelhaupt⁴⁾ und Greskovich⁵⁾ für 2 Kat.% eingezeichnet, die sich in der Größenordnung um den Faktor 4 bis 5 unterscheiden. Die Werte 60 Kcal/Mol und 67 Kcal/Mol für die Aktivierungsenergie stimmen einigermaßen gut überein. Die eigenen Messungen liegen in der Größenordnung der Ergebnisse von Bickelhaupt, jedoch ist eine beträchtliche Abweichung in der Aktivierungsenergie festzustellen. Der Grund hierfür ist vielleicht weniger in der Diffusion der Cr-Ionen im MgO zu suchen, sondern vielmehr beim Zulieferungstransport der Cr-Ionen durch die wachsende Spinellphase. Das Wachstum der Spinellphase geschieht durch Kationenegendiffusion²⁸⁾²⁹⁾, wobei das langsamere der beiden Kationen geschwindigkeitsbestimmend ist. Wegen der höheren Ladung ist dies wahrscheinlich das Cr-Ion³⁰⁾. Das polykristalline Cr_2O_3 -Ausgangsmaterial ist relativ porös (etwa 30%), dadurch wird auch die Spinellphase poröser als bei einem dichten Ausgangsmaterial. Die Cr-Ionen-Diffusion im Spinell kann dann mehr durch Oberflächen- und Korngrenzendiffusion bestimmt sein, die sicherlich eine kleinere Aktivierungsenergie hat als die Diffusion im inneren Volumen. Wenn nun der Zulieferungstransport der Cr-Ionen mit einer geringeren Aktivierungsenergie abläuft, so muß dies auch einen Einfluß auf deren Diffusion im MgO-Einkristall haben. Es ist nun leicht möglich, daß Bickelhaupt und Greskovich dichteres polykristallines Cr_2O_3 -Ausgangsmaterial hatten und deshalb höhere Aktivierungsenergien erhielten. Die Reaktion an der Grenzfläche Spinell/MgO-Kristall ist in jedem Fall schnell verglichen mit der Cr-Ionen-Diffusion im Spinell. Der Grad an Verunreinigungen im Cr_2O_3 -Pulver und im MgO-Einkristall kann außerdem noch für die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten verantwortlich sein. Diese Bemerkung gilt auch für die Diffusion der Fe-Ionen im MgO.

4.1.3. Maximale Löslichkeiten im MgO

Der Vollständigkeit wegen sollen noch die aus den Diffusionsexperimenten gewonnenen maximalen Löslichkeiten für die Fe-

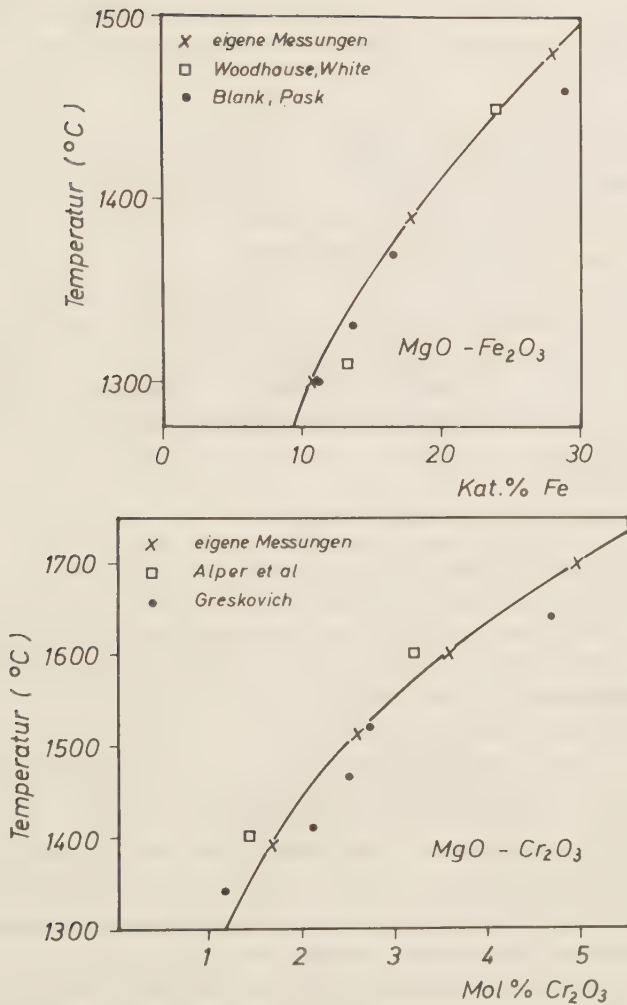


Abb. 12 Maximale Löslichkeiten in den Systemen $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$

und Cr-Ionen im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ zusammengestellt und mit den bisher bekannten Literaturwerten verglichen werden. Abb. 12 zeigt eine Darstellung dieser Werte.

Im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ sind die Vergleichswerte von Woodhouse-White³¹⁾ und Blank-Pask³²⁾ eingezeichnet. Die Abszissen-einheit ist Kat.%, die hier geeigneter ist als Mol.%. Die Werte der eigenen Messungen liegen in der Konzentration etwas tiefer als die Literaturwerte.

Im System $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ sind die Vergleichswerte von Alper et al.³⁴⁾ und Greskovich⁵⁾ eingezeichnet. Die Werte der eigenen Messungen sind hier in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, was auch als Bestätigung der berechneten Korrekturfaktoren bei der Mikrosonden-Auswertung angesehen werden kann.

4.2. Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sind zwei verschiedene Arten von Diffusionsexperimenten zu unterscheiden:

- a) Eindiffusion von Cr-Ionen in den $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischkristall (4.2.1.1.) bzw. Eindiffusion von Fe-Ionen in den $(\text{Mg,Cr})\text{O}$ -Mischkristall (4.2.1.2.).
- b) Gleichzeitige Eindiffusion von Fe- und Cr-Ionen in den reinen MgO -Einkristall (4.2.2.).

4.2.1. Eindiffusion in den dotierten Kristall

4.2.1.1. Eindiffusion von Cr-Ionen in den $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischkristall

Abb. 13 ist ein Beispiel für die gemessenen Konzentrationsverläufe. Links liegt das Cr_2O_3 in Form einer gesinterten Tablette vor. Der Spinell, der sich durch eine Festkörperreaktion bildet, besteht aus einem homogenen Mischkristall mit Ferrit- und Chromit-Anteilen. Die Fe-Ionen, die von der Dotierung herrühren, diffundieren zusätzlich zu den

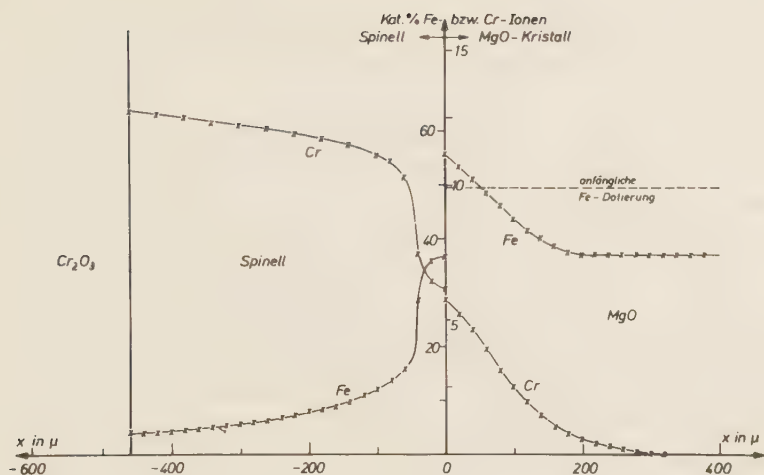


Abb. 13 Diffusionsprofile am Diffusionspaar $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, 1510°C , 39 h

Mg-Ionen während des Spinellwachstums aus dem MgO-Kristall in den Spinell ein, so daß sich im Laufe der Glühung der Fe-Pegel im MgO langsam absenkt. Die zu Beginn der Glühung konstante Fe-Dotierung lag bei 9,9 Kat.%. Bemerkenswert ist, daß die Fe-Konzentration zum Rand hin einen Anstieg zeigt, gerade über der Distanz, wo auch der Cr-Abfall ist. Man hat es hier mit typischer "Bergauf-Diffusion" zu tun. Im übrigen Kristall jedoch ist die Fe-Konzentration räumlich konstant. Eine thermodynamische Deutung sagt, wie später gezeigt wird, daß das chemische Potential der Fe-Ionen in zunehmenden Maße durch die anwachsende Cr-Konzentration gesenkt wird. In Zusammenhang mit diesen Überlegungen muß noch hinzugefügt werden, daß die Fe-Diffusion weit schneller abläuft als die Cr-Diffusion (z.B. Abb. 3). Die Fe-Ionen folgen also

rasch den durch die Cr-Eindiffusion geänderten Bedingungen. Am Rand MgO/Spinell werden sich die Konzentrationen so einstellen, daß die Fe- und Cr-Ionen im Spinell und im MgO gleiches chemisches Potential haben, was ja lokales thermodynamisches Gleichgewicht bedeutet.

In Abb. 14 sind die Diffusionskoeffizienten linear über der Cr-Konzentration für die Temperaturen 1370°C, 1480°C, 1600°C und 1700°C aufgetragen. Die drei Zahlenwerte, die an den Kurven angegeben sind, bedeuten 1. die maximale Fe-Konzentration am Rande MgO-Kristall/Spinell nach der Diffusionsglühung, 2. die konstante, anfängliche Fe-Dotierung des MgO-Kristalls vor der Diffusionsglühung, 3. das neue Fe-Niveau nach Absenkung der Fe-Konzentration während der Diffusionsglühung. Zum Vergleich ist jeweils der lineare Verlauf für die Diffusionskoeffizienten im reinen MgO mit angegeben.

Die Auftragungen bei 1480°C und 1600°C zeigen, daß eine höhere Fe-Ausgangsdotierung zu einer größeren Anhebung des Wertes für D_{Cr} führt. Aus den einzelnen Kurven ersieht man, daß D_{Cr} mit N_{Cr} steiler zunimmt als im undotierten Fall, denn auf Grund der "Bergauf-Diffusion" der Fe-Ionen nimmt mit zunehmender Cr-Konzentration die Fe-Konzentration in der Diffusionszone auch zu.

Die Deutung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse soll mit der in Abschnitt (3.3.) entwickelten Methode erfolgen. Aus Abb. 3 oder durch Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus Abb. 5 und 11 ist ersichtlich, daß die Diffusion der Fe-Ionen weit schneller abläuft als die Diffusion der Cr-Ionen (etwa Faktor 30 im Diffusionskoeffizienten bei einer Konzentration von 2 Kat.% und der Temperatur 1480°C). Daraus kann man folgern, daß die auftretenden Gradienten im chemischen Potential der Fe-Ionen immer durch "schnelle" Diffusion abgebaut werden. Mathematisch ausgedrückt heißt dies: $du_{Fe}/dx \approx 0$. Die Fe-Ionen sind ständig im genäherten thermodynamischen Gleichgewicht. Betrachtet man in (9b) die

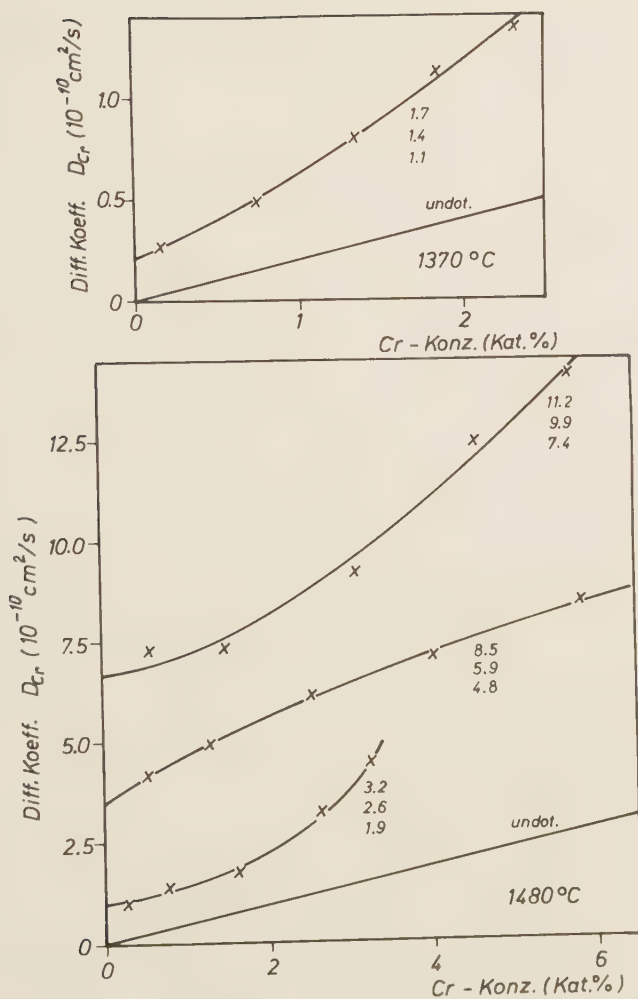


Abb. 14 Diff. koeff. D_{Cr} im Dreistoffsystem $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der Cr-Konzentration

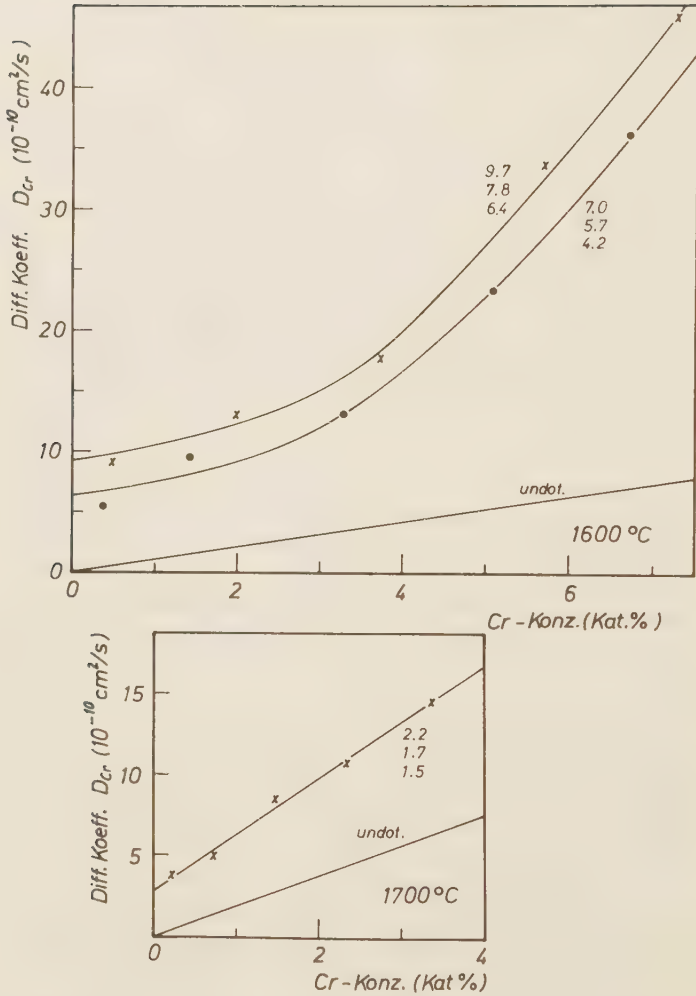


Abb. 14 Diff. koeff. D_{Cr} im Dreistoffsystem $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der Cr-Konzentration

Gleichung für J_{Cr} , so entfällt wegen $du_{Fe}/dx = 0$ der zweite Term.

Außerdem folgt aus $du_{Fe}/dx = 0$ die Gleichung

$$\partial u_{Fe} / \partial c_{Fe} \cdot dc_{Fe} / dx + \partial u_{Fe} / \partial c_{Cr} \cdot dc_{Cr} / dx = 0 \text{ und daraus}$$

$$\partial u_{Fe} / \partial c_{Cr} = - \partial u_{Fe} / \partial c_{Fe} \frac{dc_{Fe} / dx}{dc_{Cr} / dx} .$$

Die Symmetrierelation $\partial u_{Fe} / \partial c_{Cr} = \partial u_{Cr} / \partial c_{Fe}$ liefert

$$\partial u_{Cr} / \partial c_{Fe} = - \partial u_{Fe} / \partial c_{Fe} \frac{dc_{Fe} / dx}{dc_{Cr} / dx} \quad (20) .$$

Für D_{Cr} erhält man (Gleichungen (12b) und (13b)):

$$D_{Cr} = L_{22} (1 + c_{Cr} / c_{Mg}) \partial u_{Cr} / \partial c_{Cr} \left(1 - \frac{\partial u_{Fe} / \partial c_{Fe}}{\partial u_{Cr} / \partial c_{Cr}} \left(\frac{dc_{Fe} / dx}{dc_{Cr} / dx} \right)^2 \right) .$$

Den Ausdruck $\left(\frac{dc_{Fe} / dx}{dc_{Cr} / dx} \right)$ kann man ohne Schwierigkeiten aus den Diffusionsprofilen numerisch ermitteln. Für u_{Fe} und u_{Cr} macht man die Annahme, daß die Aktivität im MgO-Mischkristall linear mit der Konzentration geht: Abb. 15. Diese Annahme ist zumindest bei den Cr-Ionen berechtigt, da der Diffusionskoeffizient der Cr-Ionen im reinen MgO linear mit der Konzentration - und damit der Leerstellenkonzentration - wächst, d.h. der thermodynamische Faktor $c_{Cr} \cdot \partial u_{Cr} / \partial c_{Cr}$ ist konstant 1. Bei den Fe-Ionen ist die Situation wegen der Fe^{2+} / Fe^{3+} -Aufspaltung unübersichtlich.

Der Term in Klammern wird deshalb

$$\left(1 - c_{Cr} / c_{Fe} \left(\frac{dc_{Fe} / dx}{dc_{Cr} / dx} \right)^2 \right) .$$

Man kann mit guter Berechtigung annehmen, daß der Diffusionskoeffizient D_{Cr} im Dreistoffsystem $(Mg, Fe)O-Cr_2O_3$ linear mit der Leerstellenkonzentration wächst, denn auch im Zweistoffsystem $MgO-Cr_2O_3$ ist er zur Leerstellenkonzentration proportional. Aus der Konzentration der Fe-Ionen kann mit Hilfe der Daten aus Abb. 9 die Zahl der durch die Fe-Dotierung zusätzlich gelieferten Leerstellen berechnet werden. Damit erhält man einen neuen Wert für den Selbstdiffusionskoeffizienten der Cr-Ionen im Dreistoffsystem $(Mg, Fe)O-Cr_2O_3$:

$$D_o(c_V) \sim c_V .$$



Abb. 15 Schematischer Verlauf der Aktivitäten im (Mg,Fe)O- bzw. (Mg,Cr)O-Mischkristall

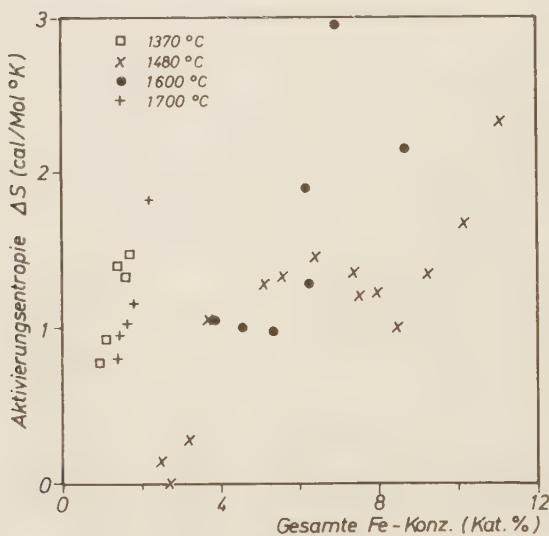


Abb. 16 Werte von Aktivierungsentropien, verursacht durch Fe-Dotierung (berechnet nach Anpassung an die experimentellen Werte)

Die nach $D_O(c_V) \left(1 - c_{Cr}/c_{Fe} \cdot \left(\frac{dc_{Fe}/dx}{dc_{Cr}/dx} \right)^2 \right)$ berechneten Werte stimmen nicht mit den experimentellen D_{Cr} -Werten überein. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Fe-Ionen die Aktivierungsentropie für die Diffusion der Cr-Ionen ändern. Der Faktor, mit dem der berechnete Wert multipliziert werden muß, um den experimentell ermittelten Wert zu erhalten, ist $\exp(\Delta S/R)$. Die so bestimmten ΔS -Werte sind in Abb. 16 über der jeweils vorliegenden Fe-Konzentration aufgetragen. Die Werte streuen ganz erheblich. Dies ist jedoch auch nicht anders zu erwarten, denn bei einem relativen Fehler von 12% bei den experimentell bestimmten D-Werten beträgt der absolute Fehler bei ΔS etwa $\pm 0,25 \text{ cal/Mol}^\circ\text{K}$. Außerdem ist die Annahme von $du_{Fe}/dx = 0$ nur angenähert erfüllt und die Annahme über den Aktivierungsverlauf im (Mg,Fe)O-Mischkristall ist sicherlich auch etwas gewagt. Man kann jedoch aus Abb. 16 pauschal folgern, daß eine zunehmende Fe-Konzentration eine zunehmende Entropieerhöhung bewirkt (eine Auftragung über der Fe-Komplex-Konzentration würde auch kein wesentlich anderes Bild liefern). Hingegen zeigen die experimentellen Ergebnisse bei der Diffusion der Cr-Ionen im undotierten MgO, daß die Aktivierungsentropie konzentrationsunabhängig ist.

Außerdem ist in Abb. 16 kein Gang mit der Temperatur festzustellen (zu beachten sind die verschiedenen Zeichen für die verschiedenen Temperaturen). Daraus folgt, daß auch im Fall der Dotierung eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie existiert ($T d\Delta S/dT = dQ/dT$). Ob die Aktivierungsenergie von der Fe-Dotierungskonzentration abhängig ist oder nicht, wird dadurch nicht beantwortet. Bei Vergleich der Ergebnisse der Abb. 14 (Vergleich bei angenähert gleicher Leerstellen- und Fe-Konzentration) kommt man zum Ergebnis, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Aktivierungsenergie auch von der Fe-Konzentration unabhängig ist.

Die "Bergauf-Diffusion" der Fe-Ionen ist damit zu erklären, daß D_{Fe} negativ wird. Wegen Gleichung (20) kompensieren sich

zwei Terme in (13a) (mit (12a)), so daß

$$D_{Fe} = (L_{12} + c_{Cr}/c_{Mg} L_{11}) (\partial \mu_{Cr} / \partial c_{Fe} + \partial \mu_{Cr} / \partial c_{Cr} \frac{dc_{Cr}/dx}{dc_{Fe}/dx})$$

wird. Dieser Ausdruck ist negativ, falls die zweite Klammer negativ wird.

Die im MgO diffundierenden Fe- und Cr-Ionen liegen größtenteils in Komplexform vor. Eine gegenseitige Beeinflussung des Diffusionsverhaltens, wie sie experimentell gefunden wurde, kann nur dann vorliegen, wenn die $Fe^{3+}V Fe^{3+}$ - und $Cr^{3+}V Cr^{3+}$ -Komplexe teilweise dissoziieren. Vorübergehend können dann auch gemischte Komplexe der Gestalt $Fe^{3+}V Cr^{3+}$ auftreten. Auf diese Weise ist verständlich, daß die durch die Fe-Dotierung gelieferten Leerstellen die Cr-Diffusion beschleunigen.

4.2.1.2. Eindiffusion von Fe-Ionen in den (Mg,Cr)O-Mischkristall

Die Abb. 17 und 18 sind Beispiele für die gemessenen Konzentrationsverläufe. Unterhalb von $1385^{\circ}C$ ³¹⁾ (Abb. 6) ist es beim Diffusionspaar (Mg,Cr)O- Fe_2O_3 ähnlich wie beim Paar (Mg,Fe)O- Cr_2O_3 , nur sind Fe und Cr vertauscht. In Abb. 17 liegt links das Fe_2O_3 in Form einer gesinterten Tablette vor. Die gewachsene Schicht in der Mitte mit Spinellstruktur zeigt einen variablen Eisengehalt. Cr-Ionen sind nur in ganz geringem Maße mit einer Randkonzentration von etwa 0,5 Kat.% eingedrungen. Interessant ist hier wieder, daß die Fe-Ionen in gleicher Weise wie in Abb. 13 "Bergauf-Diffusion" zeigen: sie laufen gegen das Gefälle der eigenen und der Cr-Konzentration an.

Oberhalb von $1385^{\circ}C$ liegt das Eisenoxid im Gleichgewicht mit Luft als Magnetit Fe_3O_4 mit Spinellstruktur vor (Abb. 18), deshalb tritt keine separate Spinellschicht auf. Die Zusammensetzung geht kontinuierlich von etwa $MgFe_2O_4$ in Fe_3O_4 über. Cr-Ionen dringen in größerem Umfang in den Spinell ein. Dadurch bilden die Cr-Ionen nur ein schwaches Gefälle im MgO,

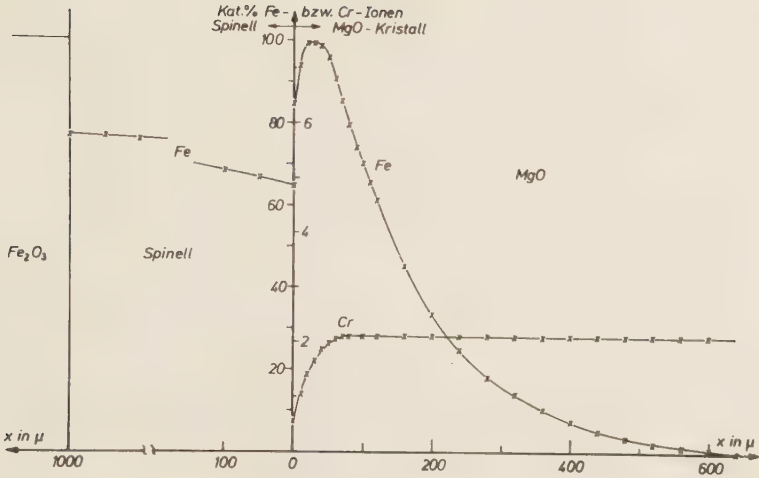


Abb. 17 Diffusionsprofile am Diffusionspaar (Mg,Cr)O-Fe₂O₃, 1300°C, 72 h

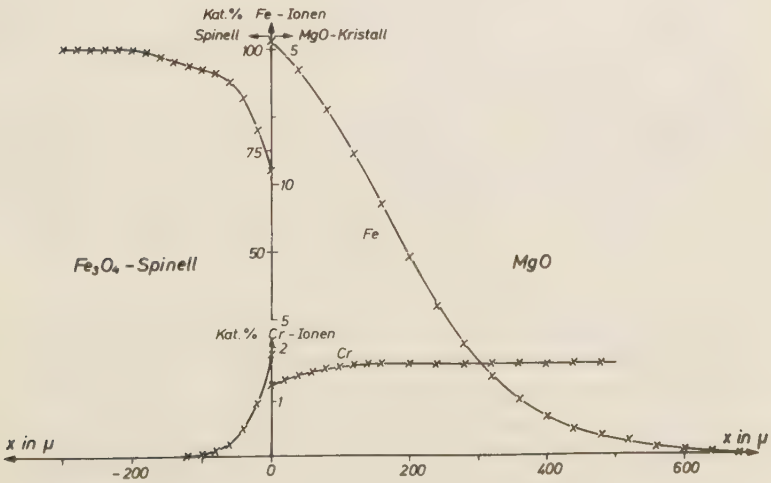


Abb. 18 Diffusionsprofile am Diffusionspaar (Mg,Cr)O-Fe₃O₄, 1410°C, 22 h

das wiederum nur einen geringen thermodynamischen Einfluß auf die Fe-Ionen hat, im Gegensatz zur Abb. 17.

In Abb. 19 sind die Diffusionskoeffizienten linear über der Fe-Konzentration für die Temperaturen 1300°C, 1390°C, 1410°C und 1480°C aufgetragen. Die Diffusionskoeffizienten wurden bei 1300°C nur für die Konzentrationen berechnet, die außerhalb des anomalen Kurvenverlaufs der "Bergauf-Diffusion" (Abb. 17) vorliegen. Bei den übrigen Temperaturen trat diese "Bergauf-Diffusion" nicht auf (zum Vergleich Abb. 18).

In Abb. 19 ist bei mittleren und höheren Konzentrationen der Diffusionskoeffizient um einen nahezu konstanten Betrag angehoben. Bemerkenswert ist, daß bei kleinen Konzentrationen der totale Diffusionskoeffizient und auch die Anhebung mit zunehmender Konzentration abfällt. Anhebung bedeutet immer Vergleich zwischen Drei- und Zweistoffsystem.

Die Deutung und Diskussion dieser experimentellen Ergebnisse soll nun mit Hilfe der Gleichungen (13a) (mit 12a)) zunächst für die kleinen Konzentrationen erfolgen, wo $dc_{Cr}/dx = 0$ ist. In diesem Fall ist:

$$D_{Fe} = L_{11}(1+c_{Fe}/c_{Mg})\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe} + (L_{12}+c_{Cr}/c_{Mg}L_{11})\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe} \quad (21).$$

Gleichung (20) gab eine Beziehung an zwischen $\partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe}$ und $\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe}$. In 4.2.1.1. stellten sich die Konzentrationsgradienten so ein, daß (20) gültig war. Da $\frac{dc_{Fe}/dx}{dc_{Cr}/dx}$ in jedem Fall zwischen 0 und 1 lag, wie die Experimente in 4.2.1.1. zeigten, darf man schließen

$$-\partial\mu_{Cr}/\partial c_{Fe} \leq \partial\mu_{Fe}/\partial c_{Fe} \quad (22).$$

Die Ausdrücke $(\partial\mu/\partial c)$ sind unabhängig davon, ob sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat oder nicht. Allerdings wurde Gleichung (22) nicht bei allen Temperaturen für kleine Fe-Konzentrationen nachgewiesen. Jedoch geht es hier nur darum, die Annahme zu belegen, daß

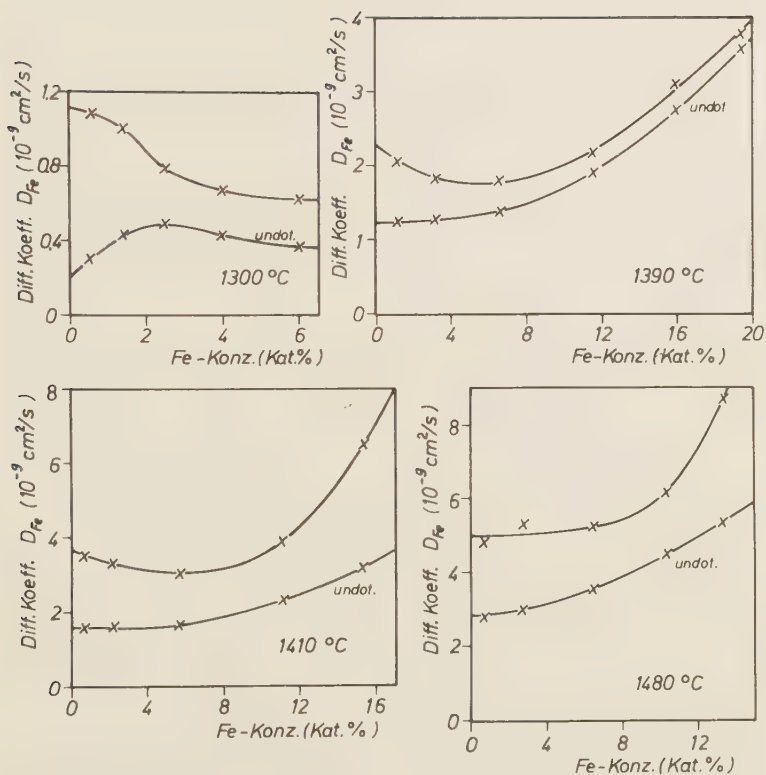


Abb. 19 Diff. koeff. D_{Fe} im Dreistoffsystem $(\text{Mg,Cr})\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit der Fe-Konzentration

$\partial \mu_{\text{Cr}} / \partial c_{\text{Fe}}$ negativ und der Betrag kleiner als oder in der Größenordnung von $\partial \mu_{\text{Fe}} / \partial c_{\text{Fe}}$ ist. Für diesen Fall kann man den zweiten Term für D_{Fe} in (21) vernachlässigen, da wiederum $L_{11} \gg L_{12}$ angenommen werden darf und außerdem $c_{\text{Cr}} \ll c_{\text{Mg}}$ ist. Der Grund für die Erhöhung von D_{Fe} im (Mg,Cr)O-Mischkristall ist also vorwiegend im ersten Term von (21) zu suchen, der wiederum in den Selbstdiffusionskoeffizienten $L_{11}(1/c_{\text{Fe}} + 1/c_{\text{Mg}})$ und den thermodynamischen Faktor $c_{\text{Fe}} \partial \mu_{\text{Fe}} / \partial c_{\text{Fe}}$ zerfällt.

Der thermodynamische Faktor kann nur durch eine Verschiebung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses wegen der anwesenden Cr-Ionen geändert werden. Woodhouse, White³¹⁾ haben für die Temperatur von 1650°C nachgewiesen, daß mit wachsender Cr-Konzentration das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Gleichgewicht auf die Seite von Fe^{3+} verschoben wird. Dieser Einfluß ist jedoch nicht sehr stark, so daß der thermodynamische Faktor sicherlich nicht wesentlich verändert wird.

Deshalb wird die Erhöhung von D_{Fe} auf eine Erhöhung des Selbstdiffusionskoeffizienten zurückzuführen sein. Dieser ist hier eine pauschale Größe, die die Selbstdiffusion der Fe^{2+} - und der Fe^{3+} -Ionen umfaßt. Da bei kleinen Fe-Konzentrationen die Anhebung von D_{Fe} mit zunehmender Fe-Konzentration fällt (Abb. 19), ist der Grund bei den Fe^{2+} -Ionen zu suchen, deren Anteil mit wachsender Gesamt-Fe-Konzentration abnimmt.

Die Cr-Ionen beeinflussen also den Selbstdiffusionskoeffizienten der Fe^{2+} -Ionen in weit stärkerem Maße als den der Fe^{3+} -Ionen. Rigby, Cutler³⁾, die durch Einstellung eines geeigneten Sauerstoffpartialdrucks zum großen Teil Fe^{2+} -Ionen bei der Diffusion im MgO vorliegen hatten, wiesen für ihre experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten die Beziehung nach: $D \sim c_{\text{V}} \exp(\sigma c_{\text{V}}/R)$ (c_{V} Kationenleerstellen-Konzentration, σ Proportionalitätskonstante). Die Diffusion der Fe^{2+} -Ionen ist also in starkem Maße von der vorliegenden Leerstellen-Konzentration abhängig. Durch die

Cr-Dotierung wird gerade bei kleinen Gesamt-Fe-Konzentrationen die Leerstellenkonzentration um einen erheblichen Faktor erhöht und außerdem ist hier der Fe^{2+} -Anteil besonders hoch (Abb. 9). Es sei noch einmal an die Formel (19) erinnert, wo mit wachsendem N_{Fe} der zweite Term immer mehr an Bedeutung verliert und bei hohem N_{Fe} D_{Fe} gegen $D_{\text{Fe}^{3+}}$ geht. Wie die Ergebnisse in Abb. 19 zeigen, wird durch die konstante Cr-Ionen-Konzentration $D_{\text{Fe}^{3+}}$ um einen konstanten Betrag angehoben. In welchem Maße die Erhöhung bei $D_{\text{Fe}^{3+}}$ und $D_{\text{Fe}^{2+}}$ durch eine erhöhte Leerstellenkonzentration und eine veränderte freie Aktivierungsenthalpie beeinflusst wird, ist nicht zu entscheiden.

Bei großen Fe-Konzentrationen (Abb. 19) stellt man eine Zunahme der Anhebung von D_{Fe} fest. Dies ist dadurch bedingt, daß am Rande des MgO , wo die großen Fe-Konzentrationen vorliegen, $dc_{\text{Cr}}/dx \neq 0$ ist und dann der Term

$L_{11}(1+c_{\text{Fe}}/c_{\text{Mg}}) \partial \mu_{\text{Fe}} / \partial c_{\text{Cr}} \frac{dc_{\text{Cr}}/dx}{dc_{\text{Fe}}/dx} > 0$ einen Beitrag zu D_{Fe} liefert (Gleichung (13a) mit (12a)).

Der interessante Fall der "Bergauf-Diffusion" von Abb. 17 kann damit erklärt werden, daß der negative Ausdruck $\partial \mu_{\text{Fe}} / \partial c_{\text{Cr}} = \partial \mu_{\text{Cr}} / \partial c_{\text{Fe}}$ in (12a) so stark an Einfluß gewinnt, daß D_{Fe} negativ wird, was "Bergauf-Diffusion" bedeutet. Wichtig ist hierbei, daß die Konzentrationsverläufe den Ausdruck $\frac{dc_{\text{Cr}}/dx}{dc_{\text{Fe}}/dx}$ im interessierenden Bereich in der Größenordnung von 1 liefern, so daß $D_1 < -D_{12} \frac{dc_{\text{Cr}}/dx}{dc_{\text{Fe}}/dx}$ werden kann.

4.2.2. Gleichzeitige Eindiffusion von Fe- und Cr-Ionen in den reinen MgO -Einkristall

Abb. 20 zeigt die Zusammensetzungen der Spinellphasen und die Diffusionsprofile im MgO , wenn man von verschiedenen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mischungen ausgeht und die gleichzeitige

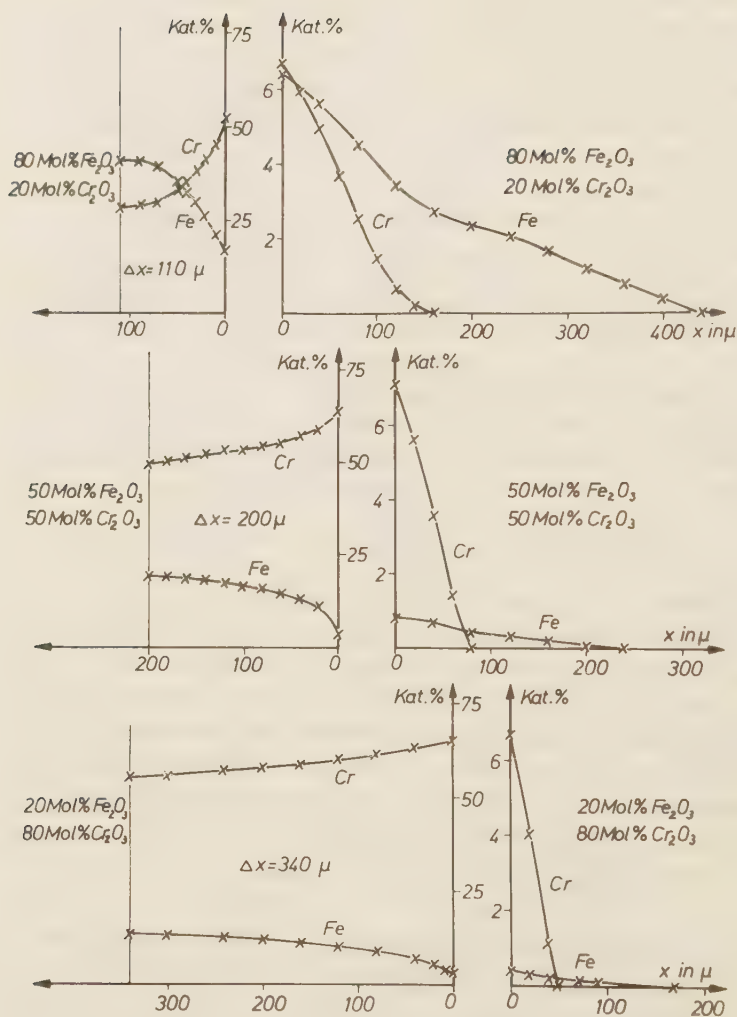


Abb. 20 Spinellwachstum und gleichzeitige Eindiffusion, 1600°C , 19 h

Diffusion der Fe- und Cr-Ionen beobachtet. In einer Festkörperreaktion wird wieder die Spinellphase gebildet, die mit zunehmendem mittleren Chromitgehalt in der Schichtdicke anwächst. Die Konzentrationswerte an der Grenzfläche werden sich wieder so einstellen, daß die Fe- und Cr-Ionen jeweils gleiches chemisches Potential für die Lösung im MgO-Kristall wie im Spinell haben. Die maximalen Konzentrationswerte der Diffusionsprofile hängen also in den drei verschiedenen Fällen davon ab, welche Zusammensetzung die Mischspinell-Phase an der Grenzfläche hat, mit der sie im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Die Diffusionsprofile müssen hier immer im Zusammenhang mit den zugehörigen Spinellphasen betrachtet werden.

Ergänzend sei noch an Hand des Phasendiagramms $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Abb. 8) darauf hingewiesen, daß die Oxidmischung bei den Glühtemperaturen zwischen 1400°C und 1700°C sowohl ein- als auch zweiphasig vorliegen kann, auch kann die Mischung Korund- oder Spinell-Struktur haben (in die Oxidmischungen dringen keine Mg-Ionen ein). Entscheidend für den Ablauf der Diffusion ist hier jedoch nur welche gemittelte chemische Aktivität an der Grenzfläche vorliegt.

In Abb. 21, 22 und 23 sind die Diffusionskoeffizienten D_{Fe} und D_{Cr} linear über der Konzentration für die Temperaturen 1500°C , 1600°C und 1700°C aufgetragen. Darüber befinden sich die Konzentrationsprofile im MgO und im sich anschließenden Teil des Spinells, wie sie sich bei der gleichgerichteten Diffusion der Fe- und Cr-Ionen ergeben. Bei den drei Abbildungen ist links immer der Fall gezeigt, wo die Fe-Konzentration geringer als die Cr-Konzentration ist, während rechts die Ausgangskonzentrationen von annähernd gleicher Größenordnung sind. Diese verschiedenen Fälle wurden experimentell dadurch erreicht, daß man von verschiedenen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mischungen ausging (im Experiment wurden die drei Mischungsverhältnisse 80 Mol%/20 Mol%, 50/50 und 20/80 gewählt).

Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten D_{Fe} zeigt in allen

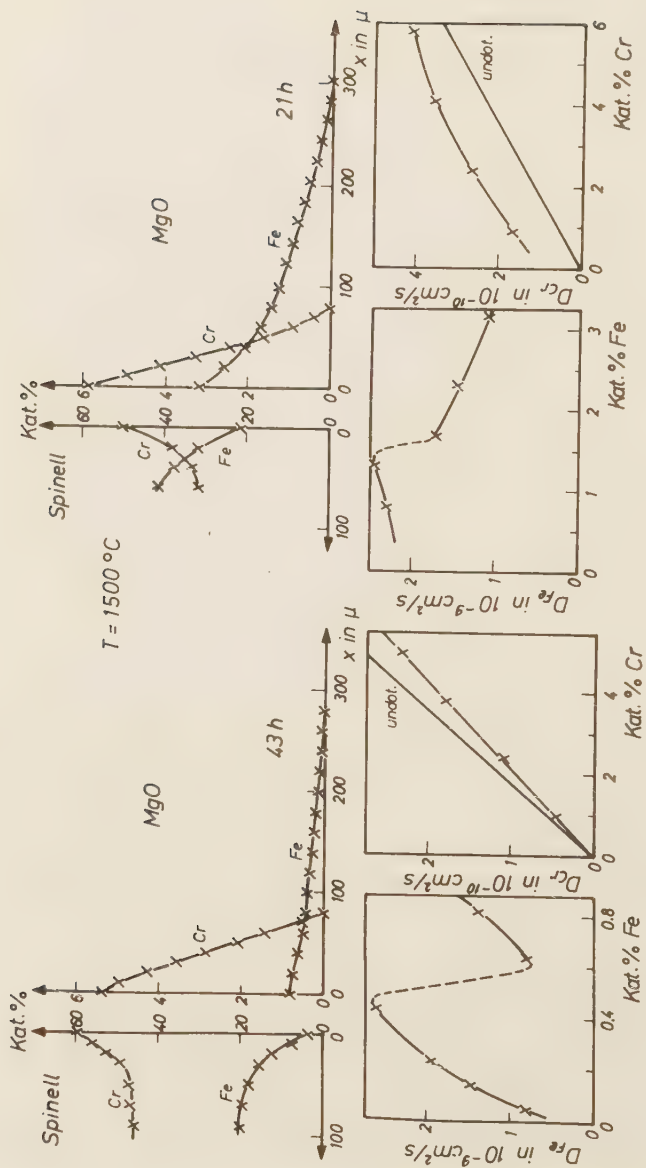


Abb. 21 Diff. koeff. D_{Fe} und D_{Cr} in Abhängigkeit der Konz. bei gleichzeitiger Eindiffusion in MgO , darüber die zugehörigen Konz.-Profile, Temperatur $T = 1500^{\circ}C$

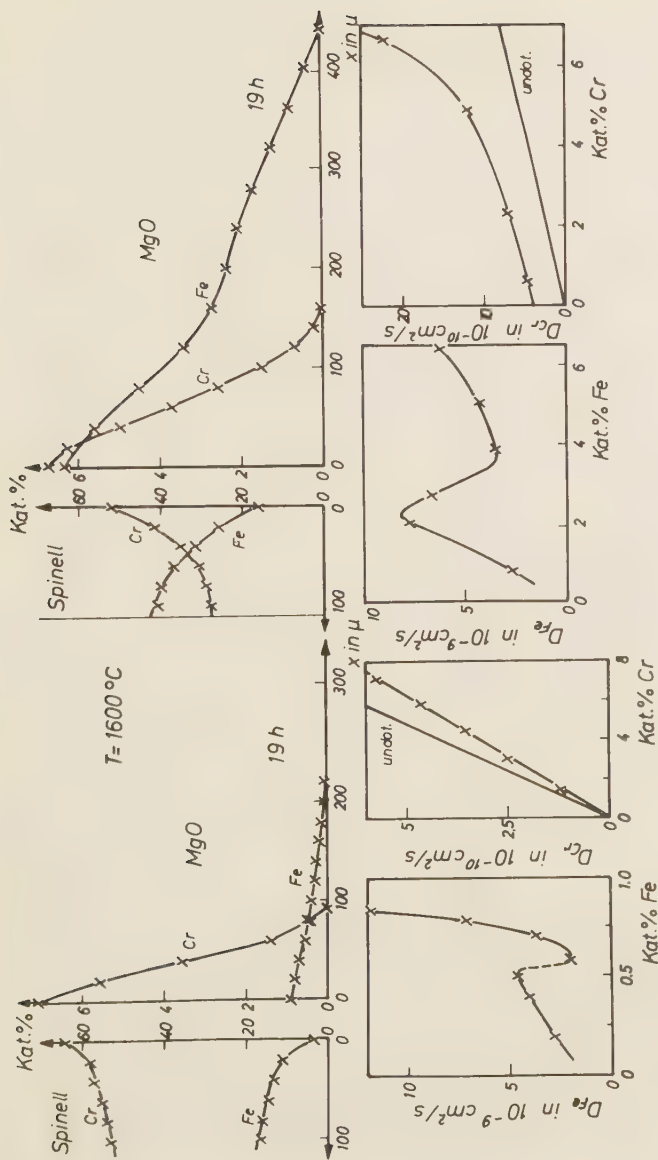


Abb. 22 Diff. koef. D_{Fe} und D_{Cr} in Abhängigkeit der Konz. bei gleichzeitiger Eindiffusion in MgO , darüber die zugehörigen Konz.-Profile, Temperatur $T = 1600^\circ\text{C}$

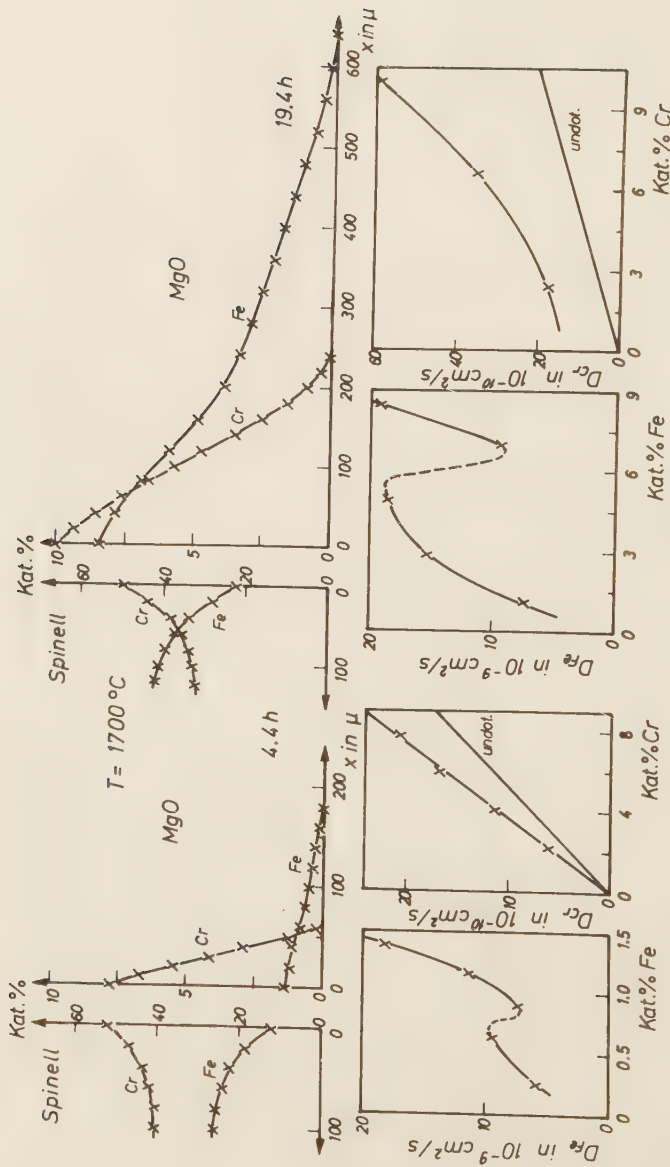


Abb. 23 Diff. koeff. D_{Fe} und D_{Cr} in Abhängigkeit der Konz. bei gleichzeitiger Eindiffusion in MgO, darüber die zugehörigen Konz.-Profile, Temperatur $T = 1700^\circ\text{C}$

Fällen einen Sprung genau an der Stelle, wo das Cr-Profil einsetzt. Hier ist nur eine qualitative Deutung möglich. Sie besagt, daß mit dem Einsatz des Cr-Profils der Term D_{12} und der zweite Term von D_1 ins Spiel kommen ((13a) mit (12a)), die beide wegen $\partial\mu_{\text{Cr}}/\partial c_{\text{Fe}} = \partial\mu_{\text{Fe}}/\partial c_{\text{Cr}} < 0$ einen negativen Beitrag liefern. Der Einfluß dieser negativen Beiträge wird jedoch mit wachsender Konzentration - dies entspricht rasch zunehmender Cr-Konzentration - durch die rasche Zunahme des Hauptterms in D_1 überkompensiert. Dieser Effekt nimmt mit wachsender Temperatur zu. Im rechten Beispiel in Abb. 21 (1500°C) tritt nach dem Sprung statt einer erneuten Zunahme eine Abnahme auf und bei 1600°C ist im entsprechenden Beispiel die Zunahme nur sehr schwach verglichen mit den anderen Fällen.

Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten D_{Cr} ist bei kleinen Fe-Konzentrationen (linke Beispiele) linear und bewegt sich in der Größenordnung von D_{Cr} im reinen MgO (in den Abbildungen Gerade ohne Meßpunkte). Bei 1500°C und 1600°C sind die Werte geringer und bei 1700°C sind sie höher als im undotierten Fall. Hier kommt die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Terme von (12b) ins Spiel. Bei den rechten Beispielen überwiegt die Anhebung des Selbstdiffusionskoeffizienten durch die von den Fe-Ionen zusätzlich gelieferten Leerstellen. Die negativen Terme von (12b) - wieder von $\partial\mu_{\text{Fe}}/\partial c_{\text{Cr}} = \partial\mu_{\text{Cr}}/\partial c_{\text{Fe}} < 0$ herrührend - fallen nur dann ins Gewicht, wenn die Fe-Konzentration merklich kleiner als die Cr-Konzentration ist (Abb. 21 rechts).

Aus der Literatur ist bisher nur eine Untersuchung von Konopicky³⁶⁾ über das Phasendreieck $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ bekannt. Da an der Randschicht MgO/Spinell thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, können die am Rande gemessenen Konzentrationen Auskunft geben über Löslichkeitsgrenzen im System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und über den Verlauf der Konoden im Zweiphasengebiet. Da bei einer bestimmten Temperatur jedoch nicht genügend Meßpunkte zur Verfügung standen und da vor

allem auf Grund des Wachstumsverhaltens nur immer der Chromit-reiche Spinell vorlag (auch beim Paar $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$), konnten keine genauen Löslichkeitslinien im MgO -reichen Teil des Dreistoffsystems $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ festgelegt werden.

4.3. Gegendiffusion von Fe- und Cr-Ionen im MgO

Bringt man einen $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischkristall und einen $(\text{Mg,Cr})\text{O}$ -Mischkristall zu einem Diffusionspaar zusammen, so kommt man zu Ergebnissen, wie sie z.B. in Abb. 24 angegeben sind. Diese beiden Beispiele mögen nur zur Illustration und Abrundung dienen. Sie zeigen noch einmal die thermodynamische Wechselwirkung der beiden Ionensorten. Bei 1600°C ist der Fall realisiert, wo $\frac{dc_{\text{Fe}}/dx}{dc_{\text{Cr}}/dx} < 0$ ist (bisher war dieser Ausdruck immer positiv) und bei 1700°C liegt noch einmal der Fall der "Bergauf-Diffusion" vor. Die Diskussion von D_{Fe} und D_{Cr} könnte wieder mit Hilfe der Formeln (12a) und (12b) geschehen. Dies führt jedoch nicht zu wesentlich neuen Erkenntnissen.

Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Größenordnung von D_{Fe} und D_{Cr} etwa um den Faktor 10 bis 50 abweicht von den bisherigen Ergebnissen bei entsprechender Temperatur und Konzentration. Für die Temperatur von 1600°C seien Werte für die Diffusionskoeffizienten D_{Fe} und D_{Cr} gegenübergestellt:

D_{Fe} (bei 1 Kat.% Fe)		
$(\text{Mg,Fe})\text{O}-(\text{Mg,Cr})\text{O}$	$13 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	(bei 2,1 Kat.% Cr)
$\text{MgO}-(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$	$0,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$	(bei 0 Kat.% Cr)
D_{Cr} (bei 1 Kat.% Cr)		
$(\text{Mg,Fe})\text{O}-(\text{Mg,Cr})\text{O}$	$27 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$	(bei 4,7 Kat.% Fe)
$\text{MgO}-(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$	$0,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$	(bei 4,4 Kat.% Fe)
$(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$0,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$	(bei 3,7 Kat.% Fe).

Dieser Vergleich zeigt, daß der mit der Wagnerschen (oder Matano-) Methode gewonnene Diffusionskoeffizient wahrscheinlich doch nicht eine absolute Größe ist, d.h. daß er nicht nur den elementaren Diffusionsvorgang bei genau

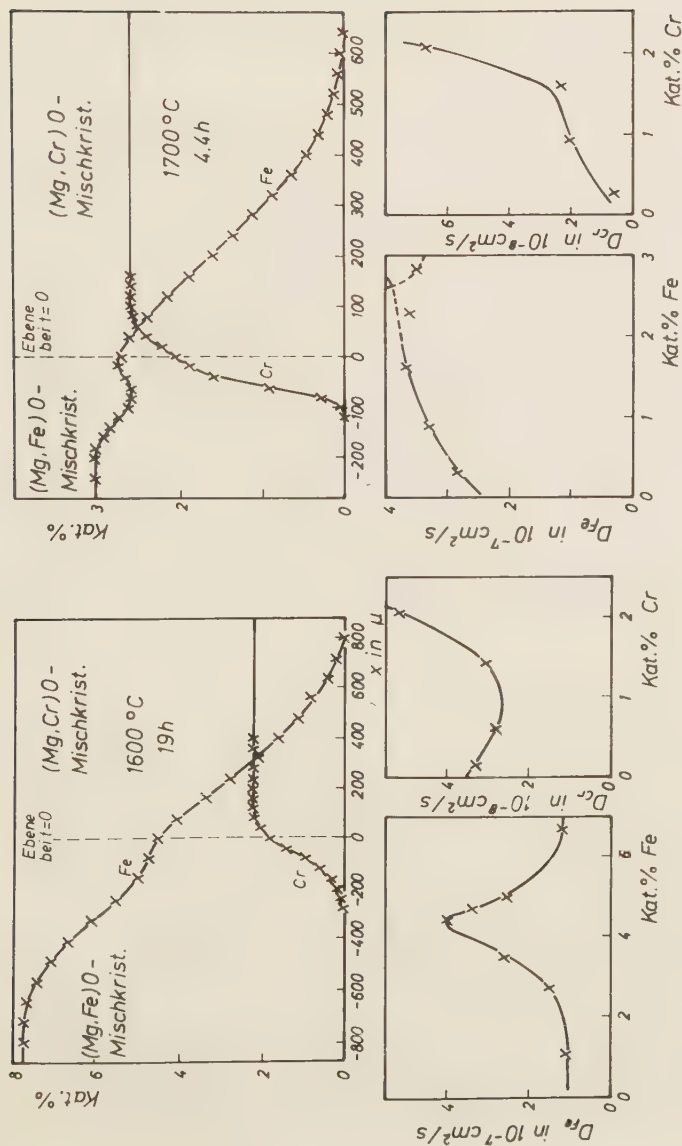


Abb. 24 Diff. koeff. D_{Fe} und D_{Cr} in Abhängigkeit der Konz. bei Gegendiffusion im System (Mg,Fe)O-(Mg,Cr)O, darüber die zugehörigen Konzentrationsprofile

definierten Konzentrationsverhältnissen in der nächsten Umgebung beschreibt, sondern, daß er davon abhängt, ob mit der Diffusion im Mischkristall ein Spinellwachstum verknüpft ist oder nicht.

Zur näheren Erklärung möge folgende Überlegung angeführt werden: Der Diffusionskoeffizient ist definiert durch das 1. Ficksche Gesetz $J = -D \, dc/dx$. An Hand dieser Gleichung kann jedoch D experimentell nicht bestimmt werden. Deshalb benutzt man die Kontinuitätsgleichung $dc/dt + dJ/dx = 0$, um vom 1. Fickschen Gesetz zum 2. Fickschen Gesetz zu gelangen: $dc/dt = d(Ddc/dx)/dx$. Mit dieser Gleichung kann nun D aus dem experimentell gefundenen Konzentrationsverlauf durch eine Integration berechnet werden (Matano-Methode). Die Lösung solch einer Integration hängt aber von den Randbedingungen ab und diese sind verschieden, ob sich nun die Diffusion allein in einem Mischkristall abspielt oder ob neben der Diffusion im Mischkristall noch das Wachstum einer neuen Phase abläuft. Allein aus diesen mehr mathematischen Überlegungen sind zwei verschiedene D -Werte zu erwarten. (Vergleich natürlich bei gleicher Konzentration der diffundierenden Ionensorte).

4.4. Wachstum der Spinellphase

Bei den in den Punkten 4.1.2., 4.2.1.1. und 4.2.2. beschriebenen Experimenten bildete sich immer eine Spinellphase zwischen dem polykristallinen, oxidischen Material und dem MgO -Einkristall. Diese Spinellphasen hatten die unterschiedlichsten Zusammensetzungen, wie in den Beispielen zu sehen war, und diese änderten sich noch längs der Dicke. Da das Spinellwachstum diffusionsgesteuert ist, ist es sinnvoll den Quotienten $\Delta x^2/t$ (Δx Spinellphase, t Diffusionszeit) über der reziproken Temperatur aufzutragen. Dazu wird bei jedem Punkt die über die gesamte Dicke gemittelte Fe-Konzentration (in Kat.%) als pauschales Maß für die Spinellzusammensetzung angegeben. Diese Auftragung ist in Abb. 25 erfolgt. Die verschiedenen Arten der Experimente sind durch verschiedene

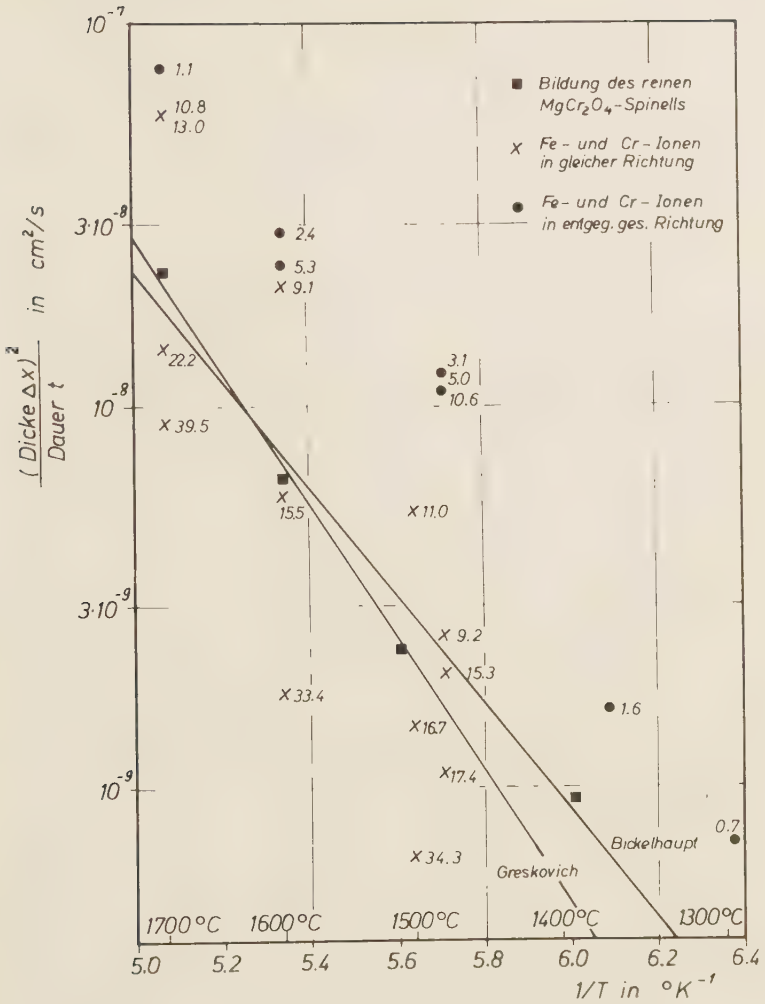


Abb. 25 Wachstum der Spinellphase, $\Delta x^2/t$ logarithmisch über $1/T$. Die Zahlen an den Punkten geben den gemittelten Fe-Gehalt in Kat.% an.

Punkte markiert. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von Bickelhaupt⁴⁾ und Greskovich⁵⁾ für die Bildung des reinen MgCr_2O_4 -Spinells mit angegeben.

Man findet, daß mit wachsendem Fe-Gehalt das Wachstum der Spinellphase verlangsamt wird und daß es eine bestimmte Fe-Konzentration gibt, mit der der Mischspinell genau so schnell wächst wie der reine Spinell. In der Literatur ist kein Anhaltspunkt zu finden, mit dem eine genauere Deutung dieser Erscheinung möglich wäre.

Zur Erklärung, die nur recht pauschal erfolgen kann, geht man davon aus, daß bei der Bildung der Spinellphase durch Kationengegendiffusion das Cr-Ion geschwindigkeitsbestimmend ist. Das chemische Potential der Cr-Ionen kann durch Einwirkung der Fe-Ionen im Spinell abgesenkt werden, wie es auch im MgO-Mischkristall der Fall ist. Dann wird die Cr-Diffusion beschleunigt, wenn Cr- und Fe-Ionen gegeneinander laufen ($(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3$) und gehemmt, wenn Cr- und Fe-Ionen in die gleiche Richtung diffundieren ($\text{MgO}-(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$).

Der thermodynamische Begriff des chemischen Potentials kann ins Atomistische übertragen werden, wenn man bedenkt, daß der Aktivitätsverlauf vom Fehlordnungstyp abhängt³⁷⁾. Der Fehlordnungstyp ist aber z.B. wieder mit dem Inversionsgrad verknüpft, der mit wachsendem Fe-Gehalt zunimmt. Außerdem können die Fe^{2+} -Ionen im Mischspinell noch einen gesonderten Einfluß haben.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Im Temperaturbereich zwischen 1300°C und 1700°C wurde die Diffusion von Fe- und Cr-Ionen im MgO-Einkristall untersucht. Zunächst war es notwendig, sich Kenntnis über die Diffusion in den beiden Zweistoffsystemen $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ zu verschaffen. Im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ wurden zwei verschiedene Arten von Diffusionsexperimenten durchgeführt:

- a) Diffusion von Cr-Ionen in den $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischkristall und entsprechend umgekehrt (Fe-Ionen in $(\text{Mg,Cr})\text{O}$),
- b) gleichzeitige Eindiffusion von Fe- und Cr-Ionen in den reinen MgO-Kristall.

Die Diffusionsprofile werden mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde gemessen. Bei der Auswertung wird eine Formel von C. Wagner angewendet.

Sind dreiwertige Ionen in das MgO-Gitter eingebaut, so bedingen zwei Ionen wegen der Ladungsneutralität immer eine Kationenleerstelle. Solche Leerstellen, die zusätzlich von der einen Ionensorte geliefert werden, beschleunigen die Diffusion der anderen Ionensorte. Außerdem ist eine enge Verknüpfung der chemischen Potentiale der Fe- und Cr-Ionen festzustellen.

Durch eine mathematische Analyse ist es möglich, die Einflüsse auf den Diffusionskoeffizienten in einem Dreistoffsystem zu trennen. Man hat drei Beiträge zu unterscheiden: zusätzliche Leerstellen erhöhen den Selbstdiffusionskoeffizienten, das eigene chemische Potential wird durch die andere Ionensorte abgesenkt, die eine Ionensorte "spürt" den Gradienten im chemischen Potential der anderen Ionensorte.

Die Fe-Ionen liegen im MgO zum Teil zweiwertig vor. Einzelheiten zum $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis, das von der Temperatur und von der Gesamt-Fe-Konzentration abhängt, werden angegeben.

Die Ergebnisse am Diffusionspaar $(\text{Mg,Fe})\text{O}-(\text{Mg,Cr})\text{O}$, wo keine Spinellphase auftritt, zeigen, daß der Diffusionskoeffizient einer Ionensorte im MgO keine allgemeingültige Größe ist, sondern daß er davon abhängt, ob in Verbindung mit der Diffusion eine Spinellphase gebildet wird oder nicht.

In einer Festkörperreaktion bildet sich zwischen dem polykristallinen Oxid (Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3 oder Mischung) und dem MgO -Einkristall eine Spinellphase, deren Wachstumsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Spinells abhängt.

Das Wachstum der ferrimagnetischen Ferritausscheidungen im übersättigten $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischkristall wurde mit Hilfe der Mößbauertechnik untersucht. Der Übergang von den anfänglichen superparamagnetischen Ausscheidungen bei längeren Auslagerungszeiten kann nachgewiesen werden. Dieser Übergang ist durch eine genau definierte Teilchengröße charakterisiert. (Anhang)

ANHANG

Mößbauerexperimente zur Untersuchung des Wachstums von Magnesioferritausscheidungen im MgO bei 800°C .

Das Wachstum der ferrimagnetischen Ferritausscheidungen im übersättigten $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischkristall wurde mit Hilfe der Mößbauer-technik³⁸⁾ untersucht. Diese Experimente stehen in keinem direkten Zusammenhang zu dem eigentlichen Inhalt der Arbeit. Es soll nur am System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ die Mößbauer-technik demonstriert werden, die hier anwendbar ist.

Man ging aus von $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischkristallen (14 Kat.% Fe, Herstellung wie unter 2.1.1.2.), die von 1500°C in Wasser abgeschreckt wurden, um einen genau definierten Anfangszustand zu haben. Die Auslagerung erfolgte bei 800°C mit Zeiten von 3, 6, 10, 20 und 100 Minuten. Es wurde die Temperatur von 800°C gewählt, um bei hoher treibender Kraft (Differenz der freien Enthalpie) noch eine relativ schnelle Diffusion zu haben. Die Proben (nach Ende der Auslagerung in Wasser abgeschreckt) wurden in Pulverform als Absorbermaterial in eine Mößbauerapparatur gebracht[†]. Die aufgenommenen Mößbauerspektren sind in den Abbildungen 26 bis 28 zu sehen, wo die Absorption über der Geschwindigkeit aufgetragen ist.

In den Mößbauerspektren sind zwei verschiedene Anteile zu unterscheiden:

- 1) die Zentrallinie, die von den gelösten $\text{Fe}^{3+}\text{V Fe}^{3+}$ -Komplexen und den superparamagnetischen Ferrit-Ausscheidungskeimen herrührt,
- 2) das Hyperfeinstruktur-Sextett, das von den größeren ferrimagnetischen Ferrit-Ausscheidungen geliefert wird.

[†] Diese Untersuchungen führte Herr Dr. Tomandl (Inst. f. Werkstoffwissenschaften III der Universität Erlangen) durch, wofür vielmals gedankt sei.

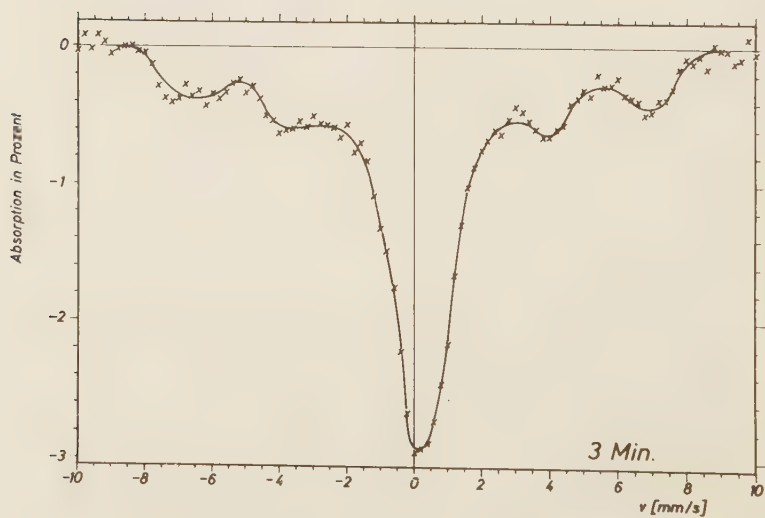
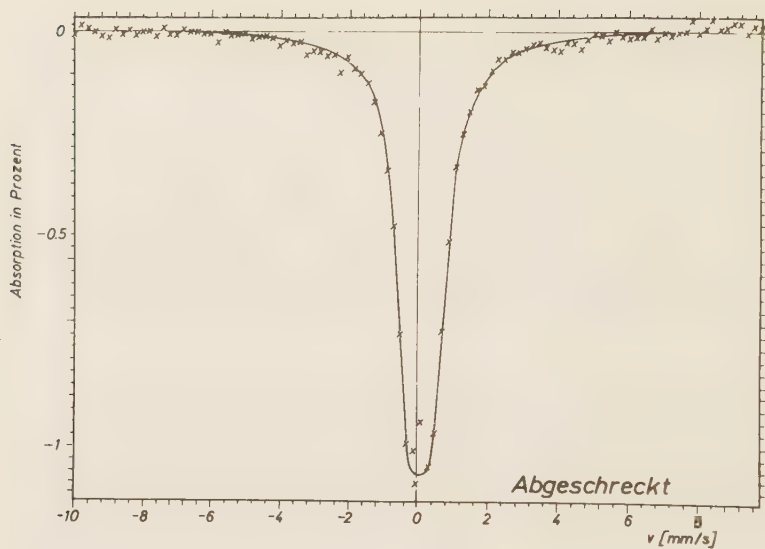


Abb. 26 Mößbauerspektren, abgeschreckter Anfangszustand und nach Auslagerung von 3 Minuten bei 800°C

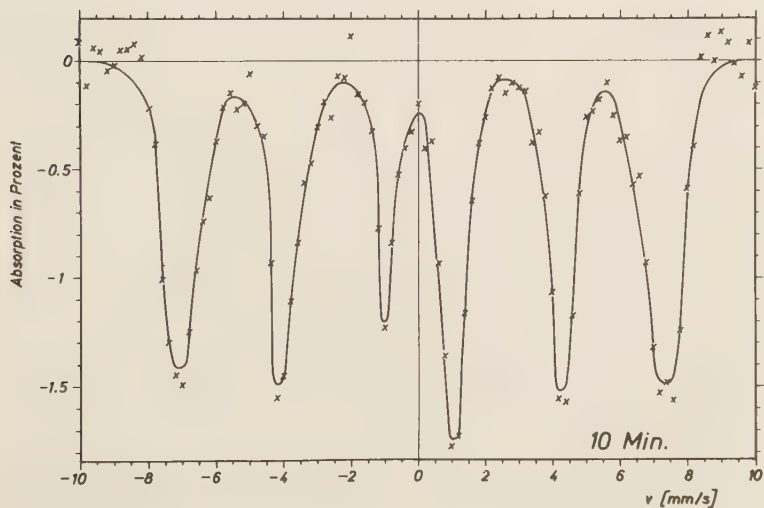
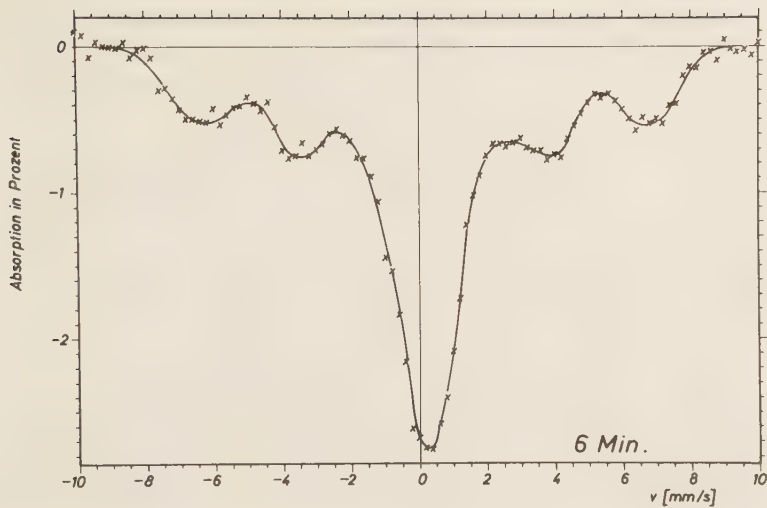


Abb. 27 Mößbauerspektren, nach Auslagerung von 6 und 10 Minuten bei 800°C

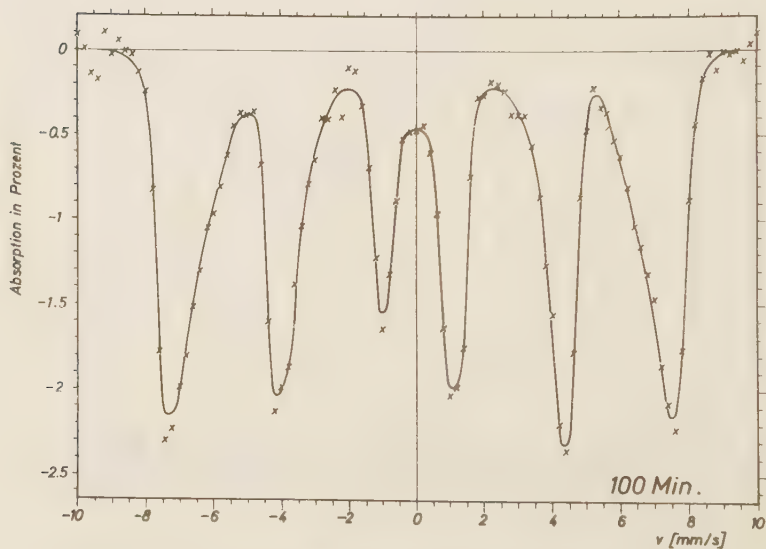
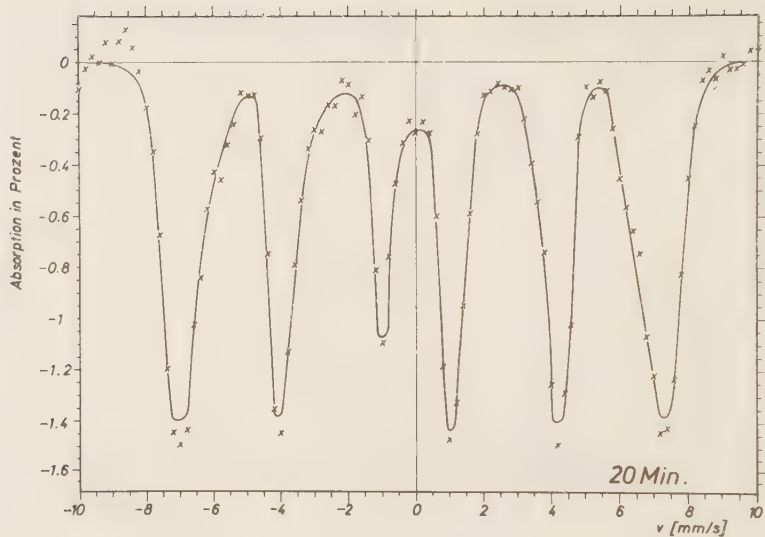


Abb. 28 Mößbauerspektren, nach Auslagerung von 20 und 100 Minuten bei 800°C

Ein ferro- oder ferrimagnetisches Teilchen nennt man superparamagnetisch, wenn infolge der thermischen Gitterbewegung seine Magnetisierungsrichtung fluktuiert³⁹⁾.

Die zugehörige Relaxationszeit beträgt

$$t_R = a/\omega \exp(K_A V/kT) \quad 40)$$

a: Geometriefaktor von der Größenordnung 1,

ω : Larmorfrequenz, K_A : Anisotropiekonstante,

V: Teilchenvolumen.

Die Ferritausscheidungen gehen mit wachsender Auslagerungszeit infolge Teilchenvergrößerung vom superparamagnetischen Zustand in den ferrimagnetischen über. Der Mößbauereffekt gestattet nun eine Trennung dieser beiden verschiedenen Zustände. Ein Teilchen wird als superparamagnetisch nachgewiesen und liefert dann einen Beitrag zur Zentrallinie, wenn $t_R \leq t_E$ ⁴⁰⁾ ($t_E = \hbar/\Delta E$ ΔE : Gesamt-Hyperfeinaufspaltung), das Teilchen wird als ferrimagnetisch nachgewiesen und liefert einen Beitrag zum Hyperfeinstruktur-Sextett, wenn $t_R \gg t_E$.

Die Ergebnisse in den Abbildungen 26 bis 28 zeigen, daß die Intensität des Hyperfein-Sextetts mit der Auslagerungszeit wächst und daß zwischen 6 und 10 Minuten eine sprunghafte Änderung in der Art des Spektrums festzustellen ist. Hieraus kann gefolgert werden, daß nach etwa 8 Minuten die gemittelte Relaxationszeit t_R der Ausscheidungsteilchen gleich ist $t_E = 1,67 \cdot 10^{-9}$ s⁴⁰⁾. Aus den experimentellen Ergebnissen von Gonser⁴⁰⁾, der auch Ferrit-Ausscheidungen im MgO untersuchte, kann man $K_A = 10^{-3}$ J/cm³ und $a/\omega = 0,88 \cdot 10^{-10}$ s ermitteln. Aus der Gleichsetzung $t_R = t_E$ erhält man das durchschnittliche Volumen, mit dem nach etwa 8 - minütiger Auslagerung die Ferrit-Ausscheidungen vorliegen: $V = (290 \text{ \AA})^3 = 24,3 \cdot 10^{-18}$ cm³. Diese Ausscheidungen sind kohärent⁴¹⁾ und haben oktaederförmige Gestalt mit {111}-Flächen³⁹⁾.

Dieses Ergebnis kann mit bereits vorhandenen Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden. Wirtz und Fine⁴²⁾ zeigen, daß die Ausscheidungen in MgO mit 0,8 Kat.% Fe

nach 7 Minuten bei 800°C eine Größe von etwa $60 \text{ \AA}$ haben. Die Größenbestimmung erfolgte elektronenmikroskopisch. Sie können zeigen, daß die durchschnittliche Diagonallänge der Ausscheidungen mit $t^{1/3}$ zunimmt, d.h. Volumen $V \sim t$. Die geringe Konzentration von 0,8 Kat.% (verglichen mit 14 Kat.% bei den vorliegenden Mößbauerexperimenten) bedeutet eine geringe treibende Kraft für die Ausscheidungskinetik, so daß die Teilchen nach 7 Minuten erst einen durchschnittlichen Durchmesser von $60 \text{ \AA}$ haben, verglichen mit $290 \text{ \AA}$ nach 8 Minuten bei 14 Kat.%.

Gonser et al.⁴⁰⁾ zeigen ein Mößbauerspektrum mit folgenden Daten: MgO mit 1,13 Kat.% Fe, 800°C Auslagerung mit 90 Minuten, Teilchen mit $210 \text{ \AA}$ Durchmesser. Dieses Spektrum hat das gleiche Aussehen wie das Spektrum 2 der vorliegenden Arbeit (3 Minuten Auslagerungszeit). Also haben nach 3 Minuten die Teilchen einen Durchmesser von etwa $210 \text{ \AA}$, was zusammen mit dem Wert $290 \text{ \AA}$ (8 Minuten) eine Bestätigung für die Beziehung $d \sim t^{1/3}$ (Wirtz, Fine)⁴²⁾ ist.

Die Arbeiten von Kündig et al.⁴³⁾ zeigen, daß der Übergang von der Zentrallinie zum Sextett recht sprunghaft abläuft. Beim antiferromagnetischen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind Teilchen von $135 \text{ \AA}$ Durchmesser bei Raumtemperatur noch superparamagnetisch, während Teilchen von $150 \text{ \AA}$ Durchmesser schon ein stark ausgeprägtes Sextett zeigen. Der Durchmesser für den Übergang Superpara $\rightarrow$ Ferrimagnetismus liegt beim Fe_2O_3 um den Faktor 2 tiefer als beim MgFe_2O_4 , da die Anisotropiekonstante beim Fe_2O_3 den Wert $K_A(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^3$ ⁴³⁾ hat, während $K_A(\text{MgFe}_2\text{O}_4) = 10^{-3} \text{ J/cm}^3$ ist (etwa Faktor 8 = 2^3). Die inneren Magnetfelder sind annähernd gleich: $H(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 545 \text{ kOe}$ ⁴³⁾, $H(\text{MgFe}_2\text{O}_4, \text{tetr.}) = 504 \text{ kOe}$ ⁴⁰⁾, $H(\text{MgFe}_2\text{O}_4, \text{okt.}) = 532 \text{ kOe}$.

Das innere Linienpaar der Spektren zeigt eine Unsymmetrie, die nicht von den ferrimagnetischen Ausscheidungen kommen kann, da die beiden anderen Linienpaare in ihrer Intensität symmetrisch sind. Der Grund ist darin zu suchen, daß die

Fe^{2+} -Ionen, die ohne Löslichkeitsgrenze im MgO vorliegen, mit einer Isomerieverschiebung von $+ 0,71 \text{ mm/s}^{20)}$ zur Intensität der rechten Linie des inneren Linienpaares beitragen.

Die unsymmetrische Linienform (besonders bei dem äußeren Linienpaar) ist durch die unterschiedlichen Magnetfelder der Tetraeder- und Oktaederplätze zu erklären.

Es sei darauf hingewiesen, daß mit dieser Mößbauermethode nicht der Ausscheidungsgrad nachgewiesen werden kann, sondern daß nur ein gemittelter Durchmesser für die Ausscheidungen bestimmt wird, die thermisch aktivierte Teilchenvergrößerung zeigen. Wirtz und Fine⁴²⁾ geben für die Teilchendurchmesser Verteilungskurven an, die ein ausgeprägtes Maximum zeigen. Woods und Fine⁴⁴⁾ können nachweisen, daß sich bei 0,9 Kat.% Fe in MgO bei einer 500°C -Auslagerung schon fast alles ausgeschieden hat, wenn die MgFe_2O_4 -Ausscheidungen erst eine durchschnittliche Größe von einigen Einheitszellen erreicht haben. Da die Ausscheidungen kohärent sind, tritt keine Inkubationszeit auf.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K. Konopicky Feuerfeste Baustoffe, Verlag Stahl-
eisen, Düsseldorf 1957
- 2) S.L. Blank J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 669/675
J.A. Pask
- 3) E.B. Rigby J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 95/99
I.B. Cutler
- 4) R.E. Bickelhaupt Ph.D.Thesis, University of Illinois,
Urbana (1963)
- 5) C. Greskovich J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 909/917
V.S. Stubican
- 6) G. Yamaguchi J. Ceram. Assoc. Japan 76 (1968)
T. Tokuda 350/355
- 7) Battelle Memorial Engineering Properties of Selected
Institute Ceramic Materials, Columbus, Ohio
 (1966)
- 8) G.C. Ulmer J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 315/319
W.J. Smothers
- 9) D.R. Beaman V. Internationaler Kongreß für Röntgen-
R. Lewis optik und Mikroanalyse, Tübingen 1968,
J.A. Isaki Springer-Verlag, Berlin 1969, S. 84/92
- 10) P. Duncumb Seminar on Quantitative Electron Probe
S.J.B. Reed Microanalysis, Washington D.C. 1967,
 NBC Special Publication 298 (1968)
- 11) J.A. Belk Quantitative Microanalysis of Complex
 Alloys, The College of Advanced Tech-
 nology, Birmingham, England
 Technical Note, Ref.: Met/26/1964
- 12) K. Wohlleben private Mitteilung
- 13) R. Castaing Rech. Aeron. 63 (1958) 41
J. Deschamps
- 14) H. Malissa Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Hand-
 buch der mikrochemischen Methoden IV,
 Springer-Verlag, Wien 1966, S. 112
- 15) K.F.J. Heinrich The Electron Microprobe, John Wiley,
 New York 1966, S. 296/377
- 16) P. Duncumb The Electron Microprobe, John Wiley,
P.K. Shields New York 1966, S. 284/295
- 17) G. Springer Neues Jahrbuch für Mineralogie,
 Monatshefte 4 (1966) 113/125
- 18) C. Wagner Acta. Met. 17 (1969) 99/107
- 19) J. Brynestad Zeitschr. f. Elektrochemie 62 (1958)
H. Flood 953/958
- 20) H. Wiedersich Proc. Second. Symp. on Low Energy,
 X- and Gamma-Sources and Applications
 ORNL II C-10, Tennessee, USA (1967),
 S. 101/129

- 21) A.M. Glass J. Chem. Phys. 46 (1967) 2080/2091
- 22) L.S. Darken Trans. AIME 180 (1949) 430
- 23) Y. Adda La Diffusion dans les Solids, Saclay,
J. Philibert Paris 1966, Band 1, Kap. 5
- 24) R. Zurmühl Praktische Mathematik, Springer-Verlag,
Berlin 1965, S. 321
- 25) H. Tagai J. Ceram. Assoc. Japan 74 (1966) 366/371
S. Iwai
T. Iseki
- 26) B.J. Wuensch J. Chem. Phys. 36 (1962) 2917/2922
T. Vasilos
- 27) C. Wagner J. Chem. Phys. 18 (1950) 1227/1230
- 28) H. Schmalzried Z. phys. Chem. NF 33 (1962) 111/118
- 29) H. Schmalzried Ber. Deutsch. Keram. Ges. 42 (1965) 11/22
- 30) H.G. Sockel private Mitteilung
- 31) D. Woodhouse Trans. Brit. Ceram. Soc. 54 (1955) 333/366
J. White
- 32) S.L. Blank J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 460/461
J.A. Pask
- 33) B. Phillips J. Am. Ceram. Soc. 44 (1981) 167/169
S. Somiya
A. Muan
- 34) A.M. Alper J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 30/33
R.N. McNally
R.C. Doman
F.G. Keihn
- 35) A. Muan J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 204/209
S. Somiya
- 36) K. Konopicky Ber. Deutsch. Keram. Ges. 44 (1967) 333/337
- 37) H. Schmalzried Z. phys. Chem. NF 31 (1962) 198/221
C. Wagner
- 38) H. Wegener Der Mößbauereffekt, Bibl. Inst., Mann-
heim 1966
- 39) G.P. Wirtz J. Appl. Phys. 38 (1967) 3729/3739
M.E. Fine
- 40) U. Gonser J. Appl. Phys. 39 (1968) 1004/1005
H. Wiedersich
R.W. Grant
- 41) G.W. Groves J. Appl. Phys. 35 (1964) 3587/3593
M.E. Fine
- 42) G.P. Wirtz J. Am. Ceram. Soc. 51 (1968) 402/406
M.E. Fine
- 43) W. Kündig Czech. J. Phys. B 17 (1967) 467/473
K.J. Ando
R.H. Lindquist
G. Costabaris
- 44) K.N. Woods J. Am. Ceram. Soc. 52 (1969) 186/188
M.E. Fine



Herrn Professor Dr. B. Ilchner danke ich für die Übertragung der vorliegenden Arbeit, für die Beratung bei ihrer Durchführung und für zahlreiche Diskussionsbeiträge und Anregungen.

Herrn Professor Dr. K. Konopicky (Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn) danke ich für die Bereitstellung der erforderlichen Geldmittel und für das Interesse, das er dem Fortgang der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte.

Herrn Steinbrecher danke ich für seine Mithilfe bei präparativen Arbeiten.



Lebenslauf

Am 20. Februar 1941 wurde ich, Wolfgang Hering, als Sohn des Landwirts Kurt Hering und seiner Frau Johanna, geb. Gerth, in Gera (Thüringen) geboren. Ich bin mit der Realschullehrerin Gudrun Hering, geb. Lang, verheiratet. Wir haben eine Tochter.

Nach der Enteignung des Gutes meiner Eltern durch die Bodenreform im September 1945 zogen wir nach Gunzenhausen (Mittelfranken). Dort besuchte ich von 1952 bis 1961 die Oberrealschule. Im Wintersemester 1961/62 begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität Erlangen. Meine Diplomarbeit, die ich am 2. Physikalischen Institut (Leitung : Prof. Dr. H. Wegener) anfertigte, hatte das Thema : "Messung von Debye-Waller-Faktoren bei Streuung an Metallfolien mit Hilfe des Mößbauer-Effektes."

Nach der Diplomprüfung im November 1967 begann ich im Januar 1968 am Institut für Werkstoffwissenschaften I (Leitung : Prof. Dr. B. Ilchner) der Technischen Fakultät Erlangen mit meiner Dissertation. Meine mit der Bitte um Zulassung zur Promotion vorgelegte Arbeit trägt den Titel : "Über die Diffusion im Dreistoffsystem $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$."



Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
